

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

Aplicación de la polarografía al análisis de trazas de metales

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Francisco Sáiz del Río

DIRECTOR:

Fernando Burriel Martí

Madrid, 2015

Universidad de MADRID

Doctorado en CIENCIAS QUÍMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326698988

T1
S43
SAI

APLICACION DE LA POLAROGRAFIA

AL

ANALISIS DE TRAZAS DE METALES:

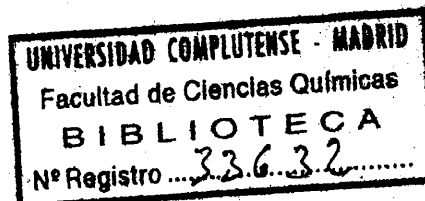
I. DETERMINACION POLAROGRAFICA DE IMPUREZAS EN PLOMOS

II. ANALISIS POLAROGRAFICO DE COBRE Y CINC EN PLANTAS.

Trabajo que para optar al grado
de Doctor presenta el Licenciado

José Francisco SAIN DEL RIO.

616841578
637571230



Madrid, Junio de 1957.

I N D I E H

Y

I N D I C E

INTRODUCCION

PARTE I. DETERMINACION POLAROGRAFICA DE IM PUREZAS DE ^{COBRE,} CADMIO, NIQUEL, CINC Y COBALTO EN PLOMOS PURIFICADOS.

CAPITULO I.

Necesidad del método..... pág. 8

CAPITULO II.

Antecedentes bibliográficos..... pág. 11

CAPITULO III.

Parte experimental.

A. DIFICULTADES ENCONTRADAS CON LOS

METODOS PROPUESTOS POR OTROS AU-

TORES Y SOLUCIONES PRESENTADAS..... pág. 17

B. MATERIAL DE LABORATORIO UTILIZADO..... pág. 20

C. REACTIVOS REQUERIDOS..... pág. 23

D. APARATOS UTILIZADOS.

a. Aparato para el depósito elec

trolítica del plomo..... pág. 24

b. Polarógrafo..... pág. 26

1º. Calibrado del galvanómetro;

su sensibilidad y precisión... pág. 32

Comprobación del reductor de

sensibilidad..... pág. 33

2º. Comprobación del amortiguador

de las oscilaciones del

galvanómetro..... pág. 36

E. CONSTRUCCION DE LOS DIAGRAMAS

PATRON..... pág. 44

Elección de la disolución fondo..... pág. 45

Interferencias..... pág. 50

Reversibilidad de los procesos

electródicos..... pág. 51

F. MARCHA ANALITICA..... pág. 57

Comprobación del método..... pág. 60

Análisis de impurezas en plomos

nacionales..... pág. 70

Sensibilidad..... pág. 72

Precisión..... pág. 74

Interferencias..... pág. 79

CONCLUSIONES DE LA PARTE I..... pág. 81

PORTE II. ANALISIS POLAROGRAFICO DE COBRE

Y CINC EN PLANTAS.

CAPITULO I

Importancia bioquímica del cobre y cinc..... pág. 87

CAPITULO II

Discusión general de los principales métodos

analíticos empleados en la determina-

ción del cobre y cinc en materiales bioló

gicos..... pág. 91

A. DETERMINACION DEL COBRE EN PLANTAS

1. Procedimientos clásicos..... pág.
2. Métodos colorimétricos..... pág. 93
3. Métodos espectroquímicos..... pág. 95
4. Métodos polarográficos..... pág. 95

B. DETERMINACION DEL CINC EN PLANTAS

1. Procedimientos clásicos..... pág. 96
2. Métodos colorimétricos..... pág. 97
3. Métodos espectroquímicos..... pág. 97
4. Métodos polarográficos..... pág. 99

C. METODOS POLAROGRAFICOS PARA LA DE-

TERMINACION SIMULTANEA DEL COBRE Y

CINC EN PLANTAS..... pág. 102

D. NECESIDAD DEL METODO..... pág. 108

CAPITULO III

Parte experimental.

A. MATERIAL DE LABORATORIO UTILIZADO,

REACTIVOS REQUERIDOS Y APARATOS..... pág. 111

B. MINERALIZACION DE LA MUESTRA

1. Incineración..... pág. 112
2. Digestión..... pág. 113

C. ELIMINACION DE LAS INTERFERENCIAS

1. Por extracción..... pág. 114
2. Por precipitación..... pág. 115
3. Por formación de complejos..... pág. 116
4. Por extracción con ditizona y

elección de adecuada disolución

fondo..... pág.117

D. POLAROGRAFIA DERIVADA

1. Modificación del polarógrafo..... pág.121

2. Valor del potencial de semi-
onda en polarografía derivada..... pág.131

3. Relación entre la altura del
pico y la concentración..... pág.134

4. Validez del reductor de sensi-
bilidad..... pág.137

5. Ventajas de la polarografía
derivada..... pág.138

6. Inconvenientes..... pág.139

E. CONSTRUCCION DE LOS DIAGRAMAS PA

TRON PARA EL COBRE Y ~~CINCO~~.....

1. Elección de la disolución fondo.... pág.141

2. Proporcionalidad entre la altu
ra de onda y la concentración..... pág.142

3. Interferencias..... pág.144

4. Reversibilidad de los procesos
electródicos..... pág.144

F. METODO PROPUESTO

1. Reactivos requeridos..... pág.149

2. Aparatos..... pág.151

3. Marcha analítica..... pág.151

4. Comprobación del método..... pág.154

5. Análisis de muestras..... pág.158

6. Precisión..... pág.163

7. Sensibilidad.....	pág.163
8. Interferencias.....	pág.164
CONCLUSIONES DE LA PARTE II.....	pág.165
RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES.....	pág.169
BIBLIOGRAFIA.....	pág.182

I N T R O D U C C I O N

En la elección de un método de análisis químico - adecuado influye no sólo la naturaleza cualitativa del problema sino también la concentración relativa de sus componentes. Esta parte cuantitativa nos permite diferenciar el análisis de "trazas" propiamente dicho del macroanálisis y del microanálisis, pues su característica esencial no es sólo la determinación de pequeñísimas cantidades, sino el -- realizar esta determinación en presencia de gran cantidad - de otras sustancias que nos puedan interferir las reacciones. De aquí que el análisis de "trazas" tenga características tanto de uno como de otro tipo de análisis; corriente-- mente requiere muestras mayores de un gramo y los primeros procesos físicos y químicos a que la sometemos son similares a los seguidos en un análisis ordinario en menor escala, pero en los últimos estadios del análisis, se trabaja con - cantidades del orden de los microgramos, cantidad menor, muchas veces, a la manejada en microanálisis.

Es evidente que la enumeración de los métodos que son, o han sido, usados en el análisis de "trazas" nos lle-

2

varía a citar casi todos los utilizados en análisis química general. Vestigios de elementos han sido determinados hasta por métodos gravimétricos; así, por ejemplo, menos de 0,005% de cobre en plomo ha sido determinado tomando 200 g. de --- muestra como veremos más adelante.

Los métodos volumétricos pueden, a veces, rendirnos buenos servicios pero cuando es necesario determinar pequeñas cantidades de un constituyente se suelen preferir -- otros a los clásicos ya citados.

Algunos son de aplicación restringida, en la actualidad, a cierto número de elementos ^{tales} como los fundados en medidass de actividad catalítica o de radiactividad y ciertos métodos microscópicos que miden el diámetro del glóbulo de metal precioso obtenido por copelación. La nueva técnica de valoraciones polarométricas (= amperométricas) tiene tam---bien mayor campo cada día.

Pero entre los métodos comunmente utilizados en este tipo de análisis que tienen una aplicación general, tenemos los fotométricos (colorimétricas, espectrofotométricas, - nefelométricas, y turbidimétricas), los espectrográficos (ópticos, y por rayos X) y las polarográficas. Hoy en día el análisiss de vestigios está basado principalmente, en cuanto al - volúmen de publicaciones y número de aplicaciones, en la colorimetría y espectrografía, aunque en estos últimos años - los métodos polarográficos se están aplicando a un ritmo -- creciente de día en día.

Cada uno de ellos presenta características adecua

das para resolver algunos de los múltiples problemas que tiene planteados la Química Analítica actual pero otras veces - nos será necesario hacer converger dos o más de ellos para la resolución completa de algún complicado problema práctico.

La invención del método polarográfico y primeros trabajos se debe al Profesor J. Heyrovský y sus colegas de la Universidad de Praga.

Aunque este método se ha desarrollado rápida y crecientemente en los treinta y tres años de su existencia, como nos lo indican los sesenta mil y pico de trabajos publicados (1 a 3) en España creemos no ha alcanzado la difusión -- que merece, a pesar de los elogiosos esfuerzos de los Profesores Portillo y Rius y sus colaboradores, especialmente en lo que se refiere al análisis químico.

Las características de los polarogramas están influidas por muy diversos factores y un profundo conocimiento de éstos es condición imprescindible para el uso, con éxito, del método polarográfico, no solamente como instrumento en la resolución de problemas del tipo de reacciones electroquímicas, fenómenos electrocinéticos, sobretensión, etc., sino -- también para su aplicación a la Química Analítica práctica.

Los fundamentos del método polarográfico se encuentran detallados en numerosísimos libros (4 a 13) y revistas

(14 a 21) por eso prescindiremos de una descripción de los principios y procedimientos que utiliza, fijándonos únicamente en algunos detalles que nos interesan directamente.

Una gran ventaja que presenta el análisis polarográfico es que, en algunos casos favorables, es posible analizar cuali y cuantitativamente cuatro o cinco sustancias en un único polarograma. Como el registro de ésta, incluyendo la eliminación del oxígeno y operaciones anexas, lleva unos diez minutos o menos, aquí tenemos uno de los factores que más ha influido en su frecuente aplicación: su rapidez. Es difícil en la práctica pasar de ese número de determinaciones simultáneas porque cada onda polarográfica requiere para su perfecto desarrollo de 0,3 a 0,4 V y casi todos los potenciales de semionda están comprendidos en un par de voltios (entre 0,0 y -2,0 V respecto del electrodo de calomelanos saturado tomado como origen de potenciales).

Si dos sustancias se reducen (u oxidan) a potenciales muy próximos tienden a fusionarse en una sola onda de altura suma de las constituyentes en la que es difícil precisar cada uno de los sumandos y a veces, en casos extremos, imposible debido a la presencia de una única onda. Este problema se agudiza en el caso de que uno de los elementos tenga su concentración relativamente alta pues cuanto mayor altura tenga la onda polarográfica mayor será su ámbito de onda y más distantes deberán estar entre sí los potenciales de semionda.

En este último caso de determinación de dos elementos en concentraciones relativas desiguales existe otra dificultad cuando el que está a mayor concentración se descarga en el electrodo de gotas con anterioridad al otro, pues entonces es necesario emplear poca sensibilidad en el galvanómetro para que nos quepan ambas ondas en el polarograma y en estas condiciones la segunda onda es demasiado pequeña para que pueda ser medida con precisión. Para poder medir la segunda onda, sin necesidad de separaciones que disminuyan la rapidez, algunos autores (22, 23) recomiendan compensar la corriente de difusión del más fácilmente reducible para poder así aumentar la sensibilidad del galvanómetro. El método no resulta muy práctico pues las oscilaciones del galvanómetro conservan su misma intensidad y dificultan la medida y si utilizamos un condensador para disminuir las oscilaciones (24, 25, 26) se produce distorsión en las ondas.

Otra gran ventaja del método polarográfico es que podemos determinar con él pequeñas concentraciones (de 10^{-2} a 10^{-6} molar) y como el análisis puede ser verificado con un volumen de disolución muy pequeño (de 0,2 a 0,05 ml) (27) - le hace especialmente adecuado para el análisis de vestigios o elementos "traza", pues nos facilita el poder utilizar concentraciones previas de los elementos a determinar (28).

La precisión alcanzada en los análisis polarográficos es en general del orden del 2 % para concentraciones mayores de 10^{-4} molares y de un 5 % de 10^{-4} a 10^{-5} molar. Esta

precisión es, en análisis de vestigios, superior a la requ
rida en la determinación de microconstituyentes.

PARTE I

DETERMINACION POLAROGRAFICA DE
IMPUREZAS DE COBRE, CADMIO, NI
QUEL, CINC y COBALTO EN PLOMOS
PURIFICADOS

PRIMERA PARTE

ANALISIS POLAROGRAFICO DE IMPUREZAS EN PLOMOS

CAPITULO I.

NECESIDAD DEL METODO

El análisis cuali y cuantitativo del plomo tiene una gran importancia industrial porque a pesar de ser los plomos del comercio muy puros (más del 99,95 % de plomo) la presencia en ellos de algunas impurezas les hacen inaplicables cuando sobrepasan ciertos límites, en general, muy bajos.

Por ejemplo, más del 0,0015 % de cobre no permite la utilización del plomo en la fabricación del vidrio y del albayalde porque toman éstos coloraciones verdosas.

El antimonio, bismuto y cobre presentes en cantidad superior al 0,35 % hacen al plomo duro, de estructura cristalina y fácilmente corroíble.

En el caso de tener que utilizar el plomo en baterías de acumuladores las impurezas disminuyen la sobreten--sión del hidrógeno sobre las placas y hacen, por tanto, más fácil el desprendimiento de este gas, con la consiguiente -

autodescarga del acumulador; de aquí que, también en este caso, tengan que darse límites superiores de impurezas consentidas que, según las normas oficiales alemanas (29) no pueden sobrepasar del 0,015 % con unos porcentajes máximos de

0,001	para la plata	0,0015	para el arsénico
0,01	" bismuto	0,005	" cobre
0,0025	" hierro	0,004	" antimonio
0,001	" estaño	0,001	" cinc

Pequeñas cantidades de cobre le hacen, en cambio, más difícilmente atacable por los ácidos y, por tanto, más apropiado para la construcción de cámaras de plomo (para la fabricación de ácido sulfúrico) y otros aparatos (30).

Esto ha obligado a la industria de este metal a -- perfeccionar sus procedimientos de purificación y, a los químicos analistas, a mejorar, paralelamente, sus métodos de investigación de impurezas.

Los métodos gravimétricos clásicos, dado el pequeño porcentaje de impurezas a determinar, exigen una muestra grande que lleva consigo una considerable pérdida de productos, material y tiempo. Así, por ejemplo, en la obra de Berlunge-D'Ans (31) se describen los complicados procesos analíticos de FRESSENIUS y de HAMPE con unos 200 y 50 g. de muestra, respectivamente.

Por eso hoy día tienden a sustituirse por otros métodos más cómodos basados en medidas físico-químicas.

Los colorimétricos, de gran sensibilidad y precisión, han sido aplicados a la determinación de algunas impurezas en plomos con buen éxito (32 a 39) pero tienen el inconveniente, al igual que los gravimétricos, de que necesitan una determinación aislada para cada elemento con lo que el ahorro de tiempo no es muy grande.

El método espectrográfico aplicado en análisis de plomos, nos permite un gran ahorro de tiempo y productos (40 a 47) pero es de limitada sensibilidad en algunos casos (48 a 50) y, además, el hecho de que el análisis espectral dé las concentraciones de impurezas existentes en la superficie del electrodo y no en el promedio de las existentes en él, obliga a disolver la muestra para analizarla al estado de sal (51, 52). Todo lo cual ha orientado a algunos investigadores al empleo del método polarográfico para la resolución de este delicado problema analítico.

C A P I T U L O II.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El primer trabajo a este respecto que encontramos en la bibliografía es el de SHAIKIND, (53) que aplica el método polarográfico al análisis de plomo y sus compuestos determinando Cu, Cd, Ni, (Zn + Co) y Mn en disoluciones fondo amoniacales. El Zn y el Co tienen sus potenciales de reducción en esta solución fondo tan próximos uno de otro ($E_{\frac{1}{2}}$ para el Co vale -1,30 V y para el Zn -1,31 V, medidos ambos potenciales respecto al electrodo de calomelanos saturado) que si se encuentran simultáneamente presentes dan una única onda.

Posteriormente, este mismo autor publica otro trabajo en el que da un método polarográfico para determinar cobre y cinc en plomos (54). Disuelve la muestra de plomo -- (unos 10 g.) en ácido nítrico y luego precipita el plomo con ácido sulfúrico y le separa por filtración analizando el cobre y cinc en el filtrado. Da este autor en su trabajo unas desviaciones máximas del orden de 3 % que es, poco más o menos, el error experimental, para la disolución preparada y del 7 % respecto a la muestra. El análisis cuantitativo se hace por los métodos de comparación o de adición.

HEYROVSKY en su monografía (55) cita un método -
propuesto por KALOUSEK para determinar impurezas de Bi, Sb,
Cu, Ni, Co, Zn y Mn en plomo puro. Disuelve 2 g. de plomo -
en ácido nítrico y precipita con ácido sulfúrico el sulfato
de plomo. ~~Se toma~~ unos ml. de la solución clara y adiciona -
citrato sódico y amoníaco hasta un pH = 6 (rojo de metilo).
El polarograma obtenido muestra los peldaños debidos a la -
suma del Cu + Fe, después el del Bi y, al fin, el de Pb no
completamente precipitado. La determinación del Cu, Ni, Zn
+ Co y Mn la hace en disolución fondo amoniacal con gelati-
na como supresor del máximos y con sulfito sódico para eli-
minar el oxígeno de un modo análogo a SHAIKIND. El escalón
del Sb se presta sólo a determinaciones cualitativas y se -
obtiene después del originado por la suma de Fe + Cu + Bi -
al polarografiar la solución nítrica o sulfúrica de la mues-
tra.

Más recientemente DROTSCHMANN (56) bajo el títu-
lo "Determinación simultánea de Cu, Cd, Ni, Zn y Mn en plo-
mo, plomo duro y óxidos de plomo" además de analizar los ci-
tados elementos en disolución amoniacal, analiza polarográ-
ficamente Bi, Sb, Sn y Fe, As, así como el Se y el Te en --
plomo duro. Aunque parte de pequeña cantidad de nuestra --
(unos 5 g.) los procesos y separaciones a que la sonete, aná-
logos a los métodos clásicos ya citados, hacen tediosa la -
determinación siguiendo su método. PLETENEV y otros (57) de-
terminan impurezas de Sb, Cu, y Zn en plomos por el método

de SHAIKIND.

KRAUS y NOVAK determinan Sb en plomo duro (58) y lo mismo hace HOURIGAN (59).

ZOTTA (60) nos da un método rápido para determinar trazas de Cu, Cd, Ni, y Zn; de Fe y Bi, y de Sb en plomo purificado. Disuelve 10 g. de plomo en 50 ml. de NO_3H 7N, añade 5 ml. de SO_4H_2 conc., diluye a 100 ml. con agua y deja reposar 30 minutos.

Para determinar Cu, Cd, Ni y Zn evapora a sequedad 20 ml. de la disolución que sobrenada y luego adiciona 3 ml. de la disolución fondo 1.5 N en $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$; 0.1N en $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$; 0.5N en NH_4OH y 0.005 % de gelatina. Elimina el oxígeno y polarografía: aparece en primer lugar el doble es calón del cobre y después el del plomo no completamente eli minado, a continuación los del cadmio y níquel y por último el del cinc.

Para determinar Fe y Bi, evapora 40 ml. de la disolución límpida hasta humos de SO_3 , traslada el residuo a un tubo de centrífuga con 2 ml. de agua, adiciona NH_4OH 8N gota a gota hasta olor persistente, calienta veinte minutos en baño de vapor de agua, enfría, centrífuga, lava el residuo con poco NH_4OH diluído (para eliminar trazas de Cu, Cd etc.) disuelve en 1.5 ml. de SO_4H_2 1N + 3 ml. de citrato só dico 3M + 1 gota de rojo de metilo + NH_4OH concentrado a go tas hasta que se inicia el viraje del indicador y se polare

grafía con ánodo interno. El escalón del Fe comienza a formarse a los -0.2 V y a continuación viene el del Bi.

Para valorar el Sb polarografía directamente la disolución que sobrenada en el sulfato de plomo precipitado usando ánodo interno. En el polarograma observamos primero el escalón debido a la suma Fe + Bi + Cu y luego el del Sb. Para un porcentaje de Sb mayor del 0.02 % este método nos da sólo datos cualitativos porque el Sb queda parcialmente insoluble durante el ataque con ácido nítrico como ácido antimoníco.

COZZI (61) vuelve a tratar recientemente este mismo tema y nos da un método para la determinación polarográfica de impurezas de Fe, Cu, Bi, Cd, Zn, Sb y Sn en plomos purificados. Parte de unos 2 g. de limaduras de plomo y, en matraz aforado de 50 ml., las disuelve en 15 ml. de agua + 3 ml. de HNO_3 de $d = 1.4$ g/ml. en baño de vapor de agua. Precipita el plomo con 4 ml. de SO_4H_2 de $d = 1.2$ g/ml. Después de enfriada la disolución, diluye a 50 ml. y agita. Filtra y 40 ml. del filtrado lo calienta y adiciona unas gotas de disolución 0.1M de MnO_4K para oxidar el Sb^{+3} . Evaporada la disolución hasta humos de SO_3 el residuo se trata con unos 5 ó 10 ml. de disolución al 2 % de bitartrato sódico, unas gotas de disolución al 0.1 % de amarillo de metilo y disolución al 10 % de NaOH hasta que vire a anaranjado (pH = 3.7). La disolución enfriada la traslada a una cuba electrolítica con ánodo externo de SO_4Hg_2 y, después de eliminado el oxígeno con corriente de hidrógeno se polarogra--

10
fía. Para el potencial cero se nota una fuerte corriente anódica y, a continuación aparecen las ondas debidas a la reducción de los complejos tártricos de Fe, Cu, Bi, Pb, Cd y Zn con unos potenciales de semionda respectivamente de -0.23, -0.42, -0.51, -0.84, -1.00 y -1.47 voltios medidos respecto al semielemento $\text{Hg}/\text{SO}_4\text{Hg}_2$, SO_4Na_2 sat.

Los iones estánnico y antimónico no interfieren en estas condiciones (no son reducibles). La medida de la corriente de difusión del ión Zn^{+2} es algo imprecisa por venir inmediatamente detrás de ella el salto final. Los máximos les eliminan con unas gotas de disolución al 0.1 % de fucsina básica.

La determinación del Sb la hace a partir de la disolución de la muestra de Pb (2 g.) en 10 ml. de SO_4H_2 de $d = 1.80$ g/ml. Después de eliminado el exceso de ácido se alcaliniza en presencia de iones tártricos. Eliminado el aire se polarografía desde -0.1 V (respecto al electrodo de calomelanos saturado). El Sb produce una onda anódica a -0.36 V a la que sigue la onda de reducción del complejo de Cu a -0.49 V.

El Sn se determina a partir de la misma disolución sulfúrica, después de adicionar hiposfosfite sódico, en disolución clorhídrica y alcalinizada en presencia de tartrato sódico. El aparato y manipulaciones que describe el autor para esta determinación son complicados; la disolución a polarografiar contiene, además de los metales ya

10

determinados por otros medios, el Sn^{+2} en forma de complejo tártrico. Se emplea ánodo externo de calomelanos saturado. En el polarograma se observa, partiendo del potencial cero, una fuerte corriente anódica que disminuye rápidamente para convertirse en una corriente de difusión, igualmente anódica, proporcional a la concentración del Sn. Para calcular esta última usa como patrón interno el Tl según el método de FORCHE del "cociente de ondas" o "ión piloto" (62).

C A P I T U L O III.

PARTE EXPERIMENTAL

A. DIFICULTADES ENCONTRADAS CON LOS METODOS PROPUESTOS POR OTROS AUTORES.

En nuestro trabajo experimental hemos primero comprobado la validez de los métodos anteriores y procurado resolver algunas dificultades encontradas en la práctica:

En todos los métodos citados la eliminación del -- enorme exceso de plomo presente se lleva a cabo precipitando este plomo en forma de sulfato. Esta eliminación es necesaria puesto que este catión es también reducible en el electrodo de gotas de mercurio y nos imposibilitaría la medida de las, relativamente, pequeñas ondas de los elementos menos nobles que él. La pequeñísima cantidad que queda sin precipitar se puede apreciar perfectamente en los polarogramas si el porcentaje de impurezas es muy bajo, pero no molesta para la medida de las alturas de onda de los otros elementos. En general este método de eliminar el exceso de sustancias que interfieren por precipitación química suele ser poco recomendable porque puede dar lugar a que se lleve consigo parte de las -

10

impurezas debido a coprecipitaciones, adsorciones, arrastre, etc. Precisamente en el caso que nos ocupa CLARKE y WOOTEN en un trabajo sobre "Separación y determinación de impurezas en plomo" (63) ya nos advierten que la "separación del plomo como sulfato no se debe emplear en los trabajos precisos debido a la notable y fuerte tendencia del sulfato de plomo a adsorber otros iones metálicos".

Otra dificultad se nos presentó en el caso de coexistencia de Co y Zn en la muestra a analizar; resulta entonces en el polarograma, obtenido por cualquiera de los métodos citados, una única onda, suma de las intensidades de difusión de los dos cationes, con lo que estamos imposibilitados de verificar el análisis cuali o cuantitativo al no poder distinguir qué altura de onda corresponde a cada elemento por separado.

Nosotros, para obviar el primer inconveniente hemos sustituido la separación del plomo por precipitación química al estado de sulfato, verificando el depósito de este metal - electrolíticamente. Es bien conocido que la electrolisis del plomo en medio nítrico nos conduce a un depósito de peróxido de plomo en el ánodo. Precisamente en esta propiedad están basadas las formas clásicas de determinación electrolítica del plomo (64) y, como tal valoración, presenta los inconvenientes de que algunos elementos, especialmente el Sb y el Bi, se depositan, al menos parcialmente, junto con el plomo y, además, de que el peróxido depositado no corresponde rigurosamen

te a la fórmula estequiométrica PbO_2 sino que, según el método de desecación utilizado, contiene más o menos cantidad de agua, lo que obliga a utilizar un factor analítico empírico distinto según las condiciones de trabajo. Ninguno de estos inconvenientes de la determinación electrolítica del Pb es obstáculo para nuestros fines.

La segunda dificultad encontrada en el análisis polarográfico de impurezas en plomo, caso de coexistencia del Co y Zn, nos obliga a complicar la marcha analítica trazando un nuevo polarograma en el que podamos observar con independencia cada una de las ondas debidas a los elementos citados. Ensayamos precipitar el hidróxido de Co (Ni y Mn también lo hacen) mientras que el Zn forma cincato soluble. El método presenta el inconveniente de que el precipitado de hidróxido oculta parte del Zn y, además constituye un obstáculo mecánico para el goteo regular del mercurio del capilar y obteníamos polarogramas irregulares. Estas dificultades nos indujeron a verificar el enmascaramiento de uno de los cationes -- que se interfieren por formación de complejos.

Ya PRAJZLER (65) observó que cuando adicionamos una disolución concentrada de oxalato amónico a otra que contenga sales de Ni, Co y Mn se desplaza su potencial de semi-onda de modo que sus ondas se confunden con las del amonio -- mientras que en el caso del Zn el complejo es mucho menos estable y se desplaza únicamente unos +0.3 V por lo que da onda distinguible y mensurable con facilidad. Nosotros hemos

podido comprobar que el Ni y el Co no dan onda en esa solución fondo mientras que el Zn y el Mn producen ondas con $E_{1/2}$ de -1.44 y -1.72 V respectivamente (medidos frente al ánodo interno) cosa que no está en completo acuerdo con lo que afirma el investigador checoslovaco, pero que nos permite separar las ondas coincidentes y determinar el cinc sin que nos interfiera el cobalto existente en la muestra a analizar.

B. MATERIAL DE LABORATORIO

Puesto que los elementos que vamos a determinar están en una proporción del orden de 0.001 % y partimos de 1 g. de muestra para nuestros análisis, manejaremos una cantidad del orden de 0.00001 g. = 0.01 mg. = 10 μ g. de aquí que debemos extremar las precauciones para evitar su introducción accidental en el transcurso del análisis, sobre todo, en el caso del Cu y del Zn, puesto que mucho material de laboratorio (grifos, metheros, etc.) está fabricado con cobre o con latón. Los baños de agua de cobre no deben utilizarse de ningún modo; aparte del peligro de contaminación directa, las sales básicas que se forman en su exterior, son fácilmente difundidas en forma de polvo fino por la atmósfera del laboratorio. La composición del vidrio usado en todos los apa-

ratos y frascos de reactivos es también muy importante. Muchos vidrios contienen Zn como uno de sus constituyentes y, por consiguiente no deben usarse en su determinación, pues considerable cantidad de este elemento se disuelve si ponemos en su contacto soluciones tanto ácidas como alcalinas: una disolución fondo amoniacal nos disolvió, en el transcurso de un verano, tal cantidad de Zn del frasco donde estaba contenida que alcanzó este catión una concentración de 3.3 mg./l. Entre los vidrios del comercio, utilizables para aparatos y frascos de reactivos químicos el Pyrex y el Durán de Jena son los únicos que están, prácticamente, exentos de Zn (62). Según JAVILLIER (67) el vidrio de Bohemia tampoco contiene Zn mientras que el vidrio de Jena, ordinario, sí. No obstante estos vidrios pueden contener trazas de Zn debido a impurezas en las materias primas usadas en su manufactura. El vidrio Pyrex nos ha resultado satisfactorio para su uso en nuestras determinaciones. Los ácidos fuertes pueden ser redestilados en alambiques de vidrio Pyrex y guardados en frascos de este material sin que sufran contaminación apreciable de metales pesados en tres años. No obstante, las disoluciones alcalinas, le atacan ligeramente después de mucho tiempo y se puede apreciar un ligero aumento en el contenido en Zn. El agua destilada puede ser una de las fuentes de error más importantes en el análisis de trazas de elementos. Ordinariamente este agua destilada suele contener Fe, Cu, Zn y Sn. Debido al uso de condensadores de Cu mal estañados

dos o plateados suele contener muchas veces más Cu que el --
agua del grifo: de aquí que sea necesario redestilarla de --
nuevo en alambique de vidrio Pyrex con condensador del mismo
material. En nuestros análisis hemos utilizado agua procedente
de un alambique metálico de la casa Vázquez Colla plateado
interiormente o bien de un destilador de cuarzo. Ambos --
con buenos resultados pues en el polarograma de comprobación,
trazado a la máxima sensibilidad, no se apreciaba ninguna onda.

Todos los aparatos, frascos y vasos de vidrio deben
rán lavarse con ácido diluido y con agua bidestilada después
del lavado ordinario con agua. Los lavados repetidos con --
agua bidestilada, únicamente, no son suficientes para eliminar
por completo las últimas trazas de metales pesados puesto
que están adsorbidos por las paredes de vidrio y no podremos
eliminarlos de allí e no ser por desplazamiento con otros
iones. Los lavados con ácido acético o clorhídrico 0.5 N y,
a continuación, con agua bidestilada consiguen eliminar estos
cationes adsorbidos por cambio de base con el ión H_3O^+ .
La reacción es reversible y superficies de vidrio limpias --
pueden adsorber iones metálicos si se las pone en contacto --
con agua corriente. Para evitar pérdidas de cationes, por --
adsorción en las paredes de vidrio de los recipientes, el --
trasvase de soluciones o su almacenamiento, debe verificarse,
siempre que sea posible, en solución ligeramente ácida.

C. REACTIVOS

Debido a la extraordinaria sensibilidad del método polarográfico habrán de emplearse únicamente productos químicos completamente puros. Cantidades apreciables de impurezas existen aún en los mejores reactivos químicos para análisis debido a que la purificación de las últimas trazas de éstas presenta dificultad en escala comercial aunque, en el laboratorio podamos llevarlo a cabo con facilidad.

En el caso de sales cristalizadas una única recristalización de un reactivo de buena calidad en agua bidestilada nos da, generalmente, un reactivo de alta pureza cuyo ensayo en blanco no nos indica la presencia de elementos extraños.

Los ácidos concentrados pueden purificarse fácilmente, por redestilación, de metales pesados. El ácido nítrico puede obtenerse por destilación del ácido nítrico ordinario para análisis ($d = 1.42 \text{ g/ml}$) en un matraz de vidrio Pyrex. \times El ácido sulfúrico puede redestilarse en retorta de vidrio - Pyrex o de cuarzo despreciando las primeras y últimas fracciones del destilado igual que antes. Para que destile sin salpicaduras es mejor añadir unas perlas de vidrio.

En toda nueva determinación o cuando se sustituya algún reactivo es necesario llevar una muestra en blanco para cerciorarse de que no introducimos errores con el nuevo reactivo. La experiencia nos ha mostrado que trabajando cui-

dadosamente es posible mantener despreciables las correcciones debidas a las impurezas introducidas durante la marcha analítica por los reactivos adicionados.

D. APARATOS

a.- APARATO PARA EL DEPÓSITO ELECTROLÍTICO DEL PLOMO.- Para el depósito electrolítico de plomo hemos usado unos aparatos fabricados por la casa LAE de Madrid del tipo corriente en electroanálisis (Fig. 1).

Tienen dos soportes independientes cada uno de ellos con su respectiva placa de calefacción P (Fig. 1) y un motor M de corriente alterna de 127 V, graduable por medio de un reostato R y provisto de un mecanismo que nos permite, si es necesario, girar a distinta velocidad los electrodos de ambos vasos. En nuestro caso el ánodo era la red de platino mientras que el electrodo giratorio, también de platino, era el cátodo.

La corriente eléctrica de electrolisis la obtenemos a partir de una bateria de acumuladores y su tensión e intensidad se regulan por medio de unas resistencias no visibles en la fotografía y se miden con un voltímetro y un amperímetro tampoco visibles en la fotografía.

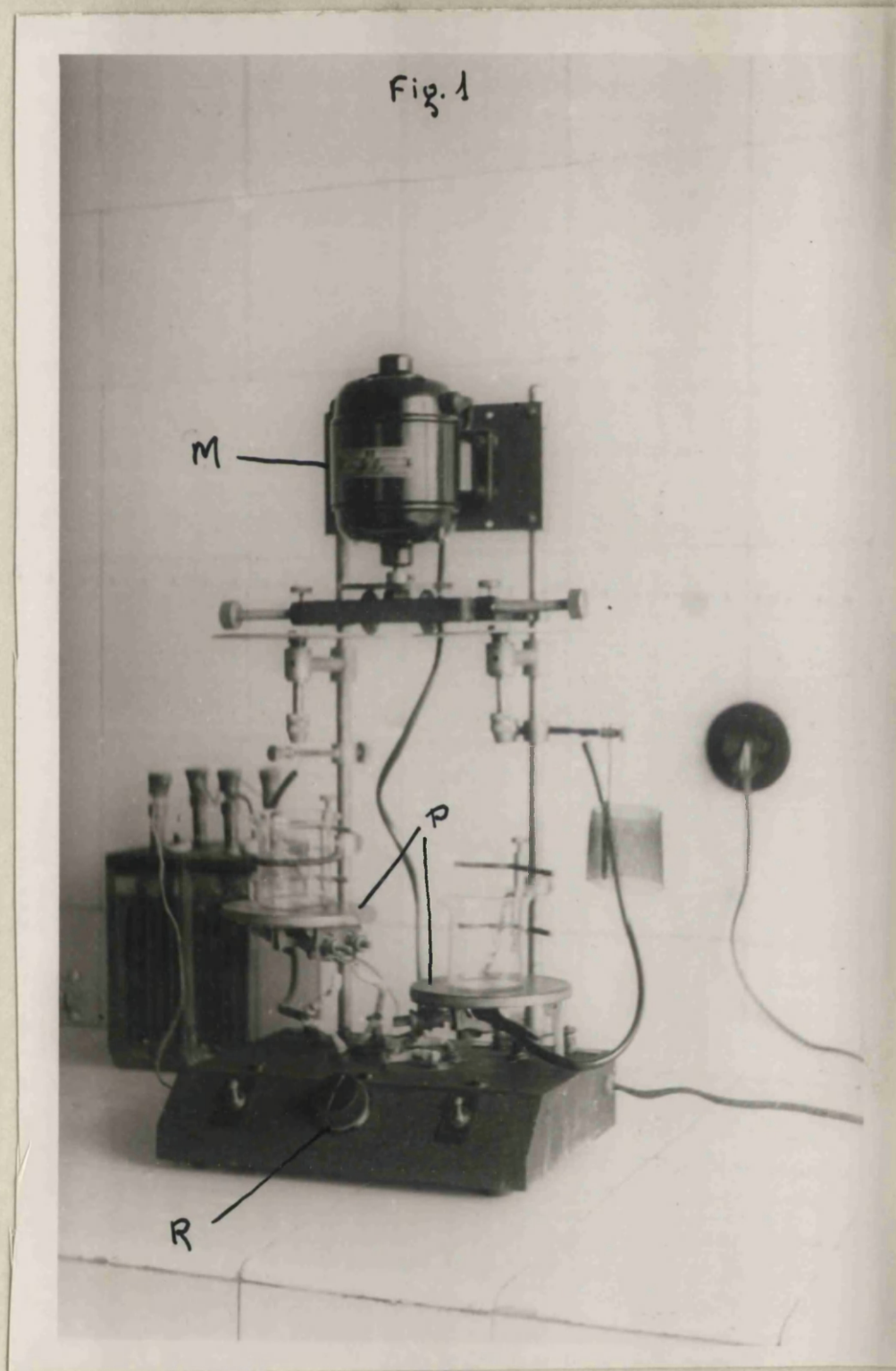


Fig. 1.- Aparato utilizado para el depósito electrolítico del plomo al estado de PbO_2 .

b.-POLAROGRAFO.- Para el análisis polarográfico utilizamos un polarógrafo de registro fotográfico manufacturado por la casa CAMBRIDGE INSTRUMENT COMPANY, LTD., de Londres, una fotografía del cual se ve en la fig. 2.

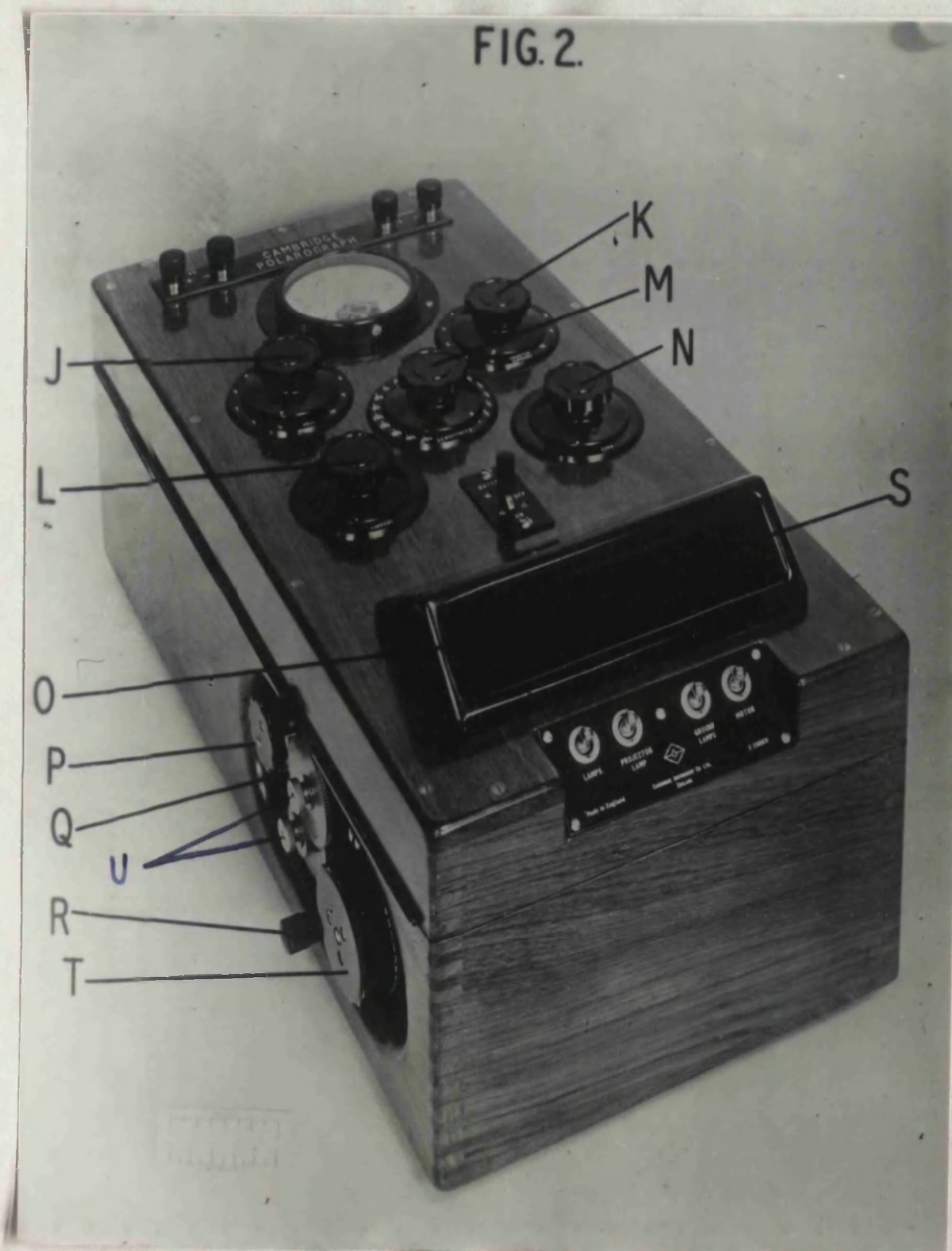


Fig. 2.- Polarógrafo CAMBRIDGE de registro fotográfico.

El aparato es sólido, transportable con facilidad y lleva montado dentro de la caja el motor que mueve el potenciómetro y, engranado con él, el tambor que porta el papel fotográfico, así como el galvanómetro de espejo lo que nos permite trabajar a la luz pudiendo observar la marcha del proceso a través de la ventana S de que va provisto. El motor síncrono que mueve el tambor utiliza corriente alterna de 50 Hz. Su tensión puede variar pues va provisto en su interior de un transformador con entradas para 100, 120, 200, 220 y 240 V.

El potenciómetro requiere corriente continua de 6 V que proceden de una batería de acumuladores. Nosotros usamos 3 acumuladores de plomo TUDOR del tipo V 3.

Los esquemas teóricos de los circuitos eléctricos de que va provisto el aparato pueden verse en (p.122). El aparato no necesita una nivelación especial debiendo únicamente tener cuidado de que la mesa sobre la que va montado esté libre de vibraciones. El mando M sirve para regular la sensibilidad del galvanómetro (1, 2/3, 1/2, 1/3, 1/5, 1/7, 1/1000). A sensibilidad 1/1 cada división de las escalas (aproximadamente un milímetro) equivale a $4.00 \times 10^{-3} \mu\text{Amp.}$

Va provisto de compensador de corrientes de difusión que se acciona mediante el mando N (fig. 2), según recomienda HGMN (69) y que sirve, además, para colocar la --

imagen luminosa que refleja el espejo del galvanómetro en el cero de la escala al empezar un gráfico.

Tiene un amortiguador de las oscilaciones del galvanómetro tal como recomiendan LINGANE y KERLINGER --- (70) y el reostato J (fig. 2) se usa para variar una resistencia en serie con el condensador con lo que las oscilaciones en el gráfico, debidas al goteo de mercurio, pueden reducirse hasta hacerse casi invisibles. Al mismo tiempo las indicaciones del galvanómetro se hacen con más inercia y las ondas se hacen más planas y con la rodilla más suave. En general el amortiguamiento debe ser el mínimo preciso para darnos gráficos legibles con claridad. La distorsión de las ondas por este motivo puede reducirse trabajando a menos velocidad. Si trabajamos con toda la sensibilidad del galvanómetro para evitar la lentitud de sus medidas debemos colocar el mando J en el número 3 ó más.

En las curvas de calibrado se recordará siempre que originando el mayor o menor amortiguamiento del galvanómetro un pequeño cambio aparente en la altura de onda, debemos realizarlas en igualdad de condiciones de amortiguamiento y sensibilidad que las utilizadas posteriormente en los análisis.

El mando K (fig. 2) regula un dispositivo de -- contracorriente según ILKOVIĆ y SEMERANO (71) para compensar la corriente residual muy marcada cuando se traba-

43

ja a sensibilidades galvanométricas mayores de $1/2$, esta corriente varia linealmente con la tensión aplicada y no afecta al potencial aplicado a los electrodos. A sensibilidades menores de $1/2$ debe colocarse en el 0 y a toda la sensibilidad se coloca en una posición entre el 5 y el 10 que compense esta corriente residual.

El sistema electrolítico (fig. 3.) consta principalmente del depósito de mercurio E, unido por un tubo de goma al capilar H que, a su vez, se introduce en la cuba electrolítica de unos 2-3 ml. de capacidad provista de tubuladura lateral en su parte inferior y cierre --- hidráulico en la superior para poder pasar corriente de gas inerte; en nuestro caso, hidrógeno obtenido por electrolisis de una disolución de hidróxido potásico al 30 % con electrodos de platino platinado. Con una intensidad de unos 3 amperios en cinco minutos eliminábamos el oxígeno de la disolución a polarografiar.

La disolución fondo propuesta nos permite utilizar asimismo para la eliminación del oxígeno sulfito - sódico (aproximadamente 0,1 g. para 100 ml.), pues no habiendo interferencias (el plomo se elimina antes de polarografiar) en disoluciones neutras o alcalinas, es preferible su uso por ser más fácil y más completa, según indican KOLTHOFF y LAITINEN (72), la eliminación del oxígeno. Es evidente que puede usarse asimismo, aunque nosotros no lo hemos hecho, nitrógeno procedente de una bala

provista de manorreductor y lavado previamente para purgarle del oxígeno que pueda llevar, por un frasco lavador que tenga 25 g. de hidróxido potásico y 5 g. de pirogalol en 100 ml. - de agua (73) o bien una disolución de sulfato vanadoso(74).

Al principio hemos operado sin termostato, verificando los análisis cuantitativos por el método de adición recomendado por HOHN (75) que - presenta la ventaja, además de poder verificar -- los análisis a la temperatura ambiente, de que las condiciones de trabajo --

(capilar, etc.) son exactamente las mismas en ambas disoluciones a electrolizar. (76). Como ánodo utilizamos la capa de mercurio formada en el fondo de la vasija procedente del goteo del capilar.

Posteriormente hemos usado un termostato enviado por la misma casa regulado a $25,0^{\circ}\text{C} (\pm 0.1)$ en el que se --

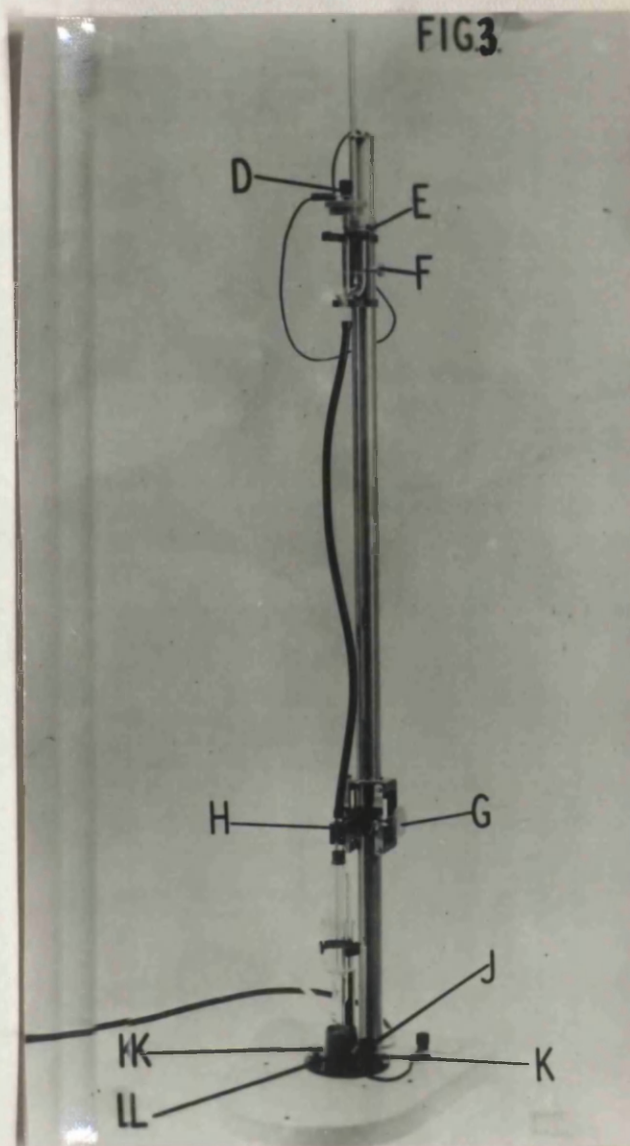


Fig. 33.- Sistema electrolítico del polarógrafo; Cuba polarográfica y electrodo de gotas de mercurio.

pueden acoplar cuatro cubas polarográficas de 2 ml. de capacidad provistas de las dos tubuladuras laterales, una para pasar corriente de gas inerte y otra para poder introducir en ella el sifón de cloruro potásico gelificado con agar -- agar de un semielemento de calomelanos saturado- que nos -- servía de ánodo externo. Por la parte superior de la vasija entra el capilar unido a una campana de vidrio de mayor tamaño que la boca de la cuba electrolítica que sirve para -- establecer un cierre hidráulico aislando el sistema del oxígeno del aire. Utilizando termostato no es preciso realizar los análisis por el método de adición ya citado sino que es suficiente tener una curva patrón para la relación de alturas de onda en función de la concentración a la temperatura utilizada (25.0° C) suponiendo constantes las demás variables. Otra alternativa, caso de no poseer termostato y desear utilizar el método de los diagramas patrón para los -- análisis cuantitativos consiste en realizar la corrección -- del 1.6 % para las alturas de onda por cada grado que varíe la temperatura.

Para el registro del polarograma hemos usado el -- papel fotográfico procedente de la casa ILFORD de Londres -- (17.2 x 8.3 cm²) que nos permitía colocarle en el tambor y -- revelarle posteriormente en cámara sin oscurecer (luz artificial suave). Concluido este papel usamos uno de la casa -- INFONAL de Barcelona. Por su mayor sensibilidad es necesario filtrar el rayo del galvanómetro a través de un vidrio

verde y cargarle y revelarle en cámara oscura provista de luz roja. El aparato va provisto de una lente cilíndrica rayada que nos permite cuadrricular, con un velado suave - el fondo del papel para facilitar las lecturas de la altura de onda una vez obtenido el polarograma. Con ello, además, se eliminan los posibles errores debidos a la mala colocación del papel o a variaciones en el secado (con es maltadora) subsiguiente al revelado de dicho papel (77).

Como revelador hemos usado el AGFA 103 (78) a base de metol-hidroquinona. Después del revelado lavamos con agua acética al 1 % y fijamos la imagen con disolución de tiosulfato sódico ^{al 30% durante 10 minutos} siguiendo la técnica ordinaria en fotografía.

CALIBRADO DEL GALVANOMETRO.- Aunque no es preciso, para verificar los análisis cuantitativos, expresar las intensidades de difusión en microamperios, sino en unidades -- arbitrarias con tal de que sean proporcionales a ellos -- (divisiones de la escala, por ejemplo), y con el fin de tener una idea aproximada de las concentraciones, de contrastar nuestros datos con los obtenidos por otros autores y, además, para poder comprobar si varía la sensibilidad del galvanómetro con el tiempo, hemos calibrado éste intercalando en serie con él un microamperímetro ROBERT - ABRAHAMSOHN G. m. b. H. Berlín, (1 División = $0.01 \mu A$) - con la escala de 1 microamperio.

De paso comprobamos la exactitud del reductor de sensibilidad en todos los intervalos. Para la zona de 1/15 al 1/100 del reductor, utilizamos un microamperímetro TRÜB-TÄUBER, Zürich con escala de 25 microamperios y para reducciones de sensibilidad de 1/30 a 1/1000 con un polímetro de la casa CHAUVIN ARNOUX París con escala de 150 microamperios.

El galvanómetro posee una sensibilidad de 4.00×10^{-3} microamperios por cada división de la escala (1 div. \approx 1 mm.) y el reductor de sensibilidad nos da un error que se conserva por debajo del 2 % que es un poco mayor que el error de lectura en la escala de los microamperímetros utilizados (Fig. 4).

También hemos comprobado la exactitud del reductor de sensibilidad midiendo las alturas de onda, para varios valores de éste, de soluciones de SO_4Cd en disolución fondo ClK 0.1 M. En este caso hemos eliminado el oxígeno con un cristal de $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (aproximadamente 0.1 g para 100 ml.) Como ejemplo mostramos el polarograma de la figura 5 en el que las curvas corresponden a unas sensibilidades de galvanómetro de 1/30, 1/50, 1/70, 1/100, 1/200 y, al final, repito otra vez el 1/30 para ver la reproducibilidad. Para referir todas las intensidades de difusión a divisiones obtenidas a sensibilidad 1/30 (la máxima utilizada) mido las alturas de onda hasta la parte media de las oscilaciones (calculada a ojo) que

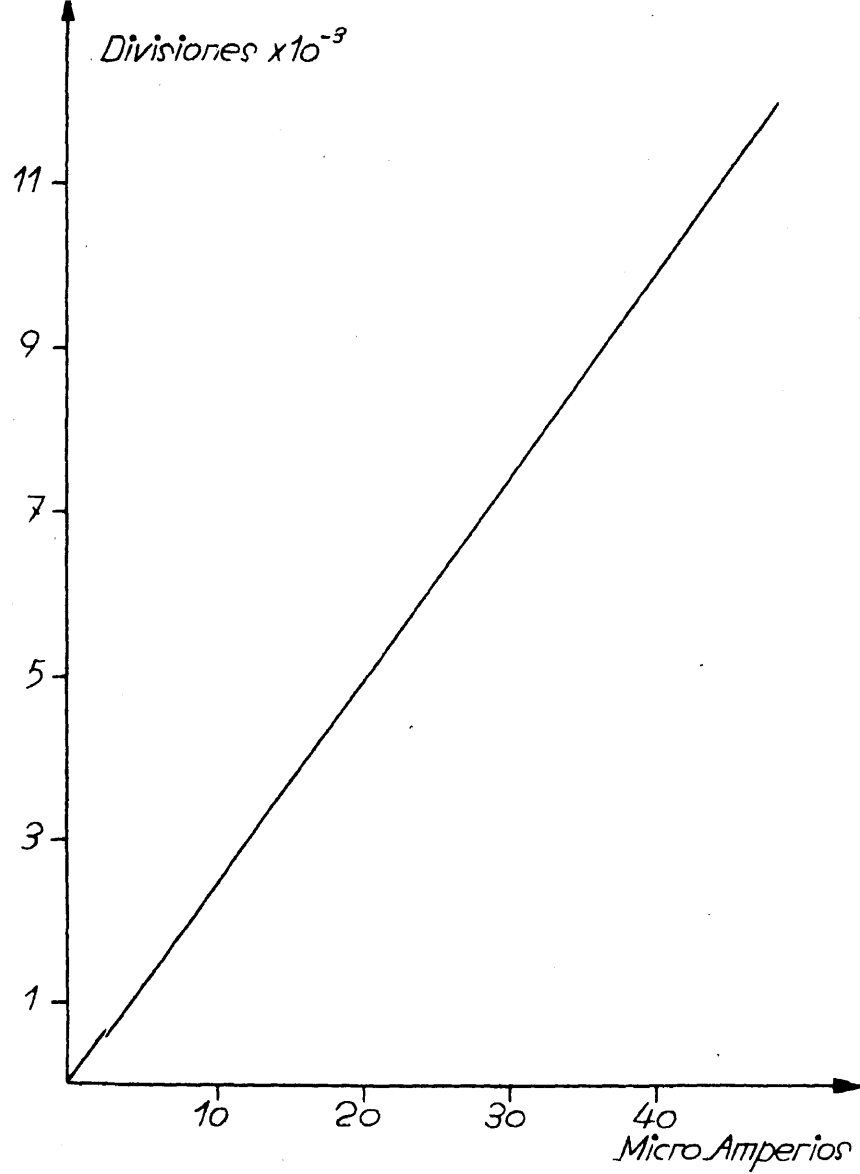


Fig. 4 Calibrado del galvanómetro

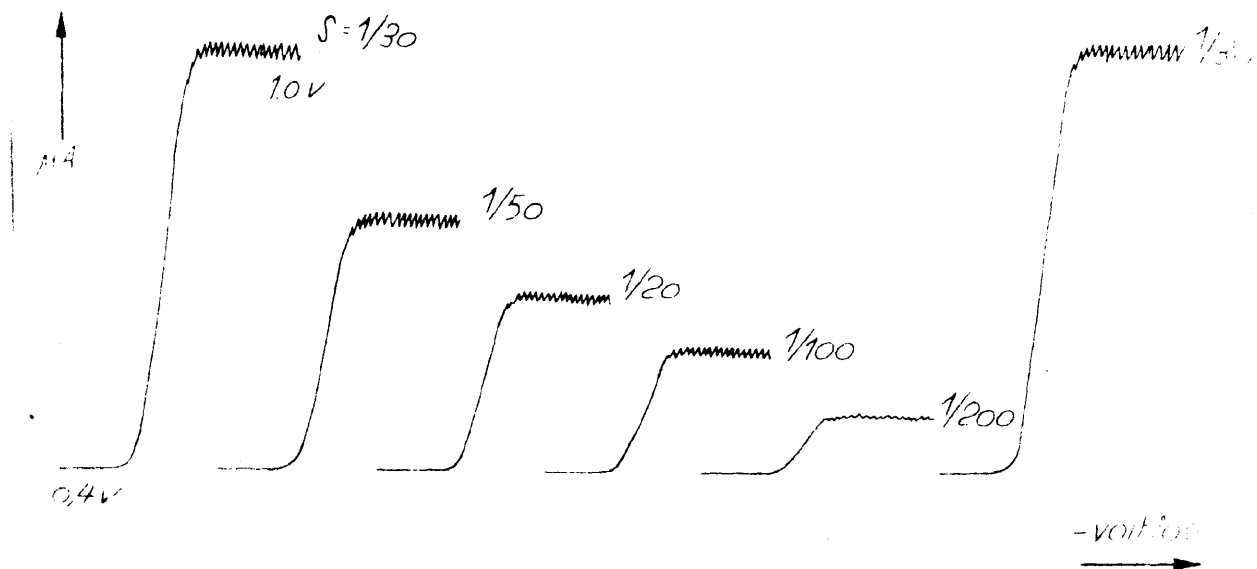


Fig. 5 Variación de la altura de onda con la sensibilidad galvanométrica.

sufre la corriente de difusión debido al crecimiento y caída de la gota del mercurio del capilar, según se suele hacer ordinariamente en polarografía (79).

Los datos obtenidos a partir de los polarogramas están resumidos en el cuadro siguiente;

CALCULO DE ALTURAS DE ONDA REFERIDAS A SENSIBILIDAD 1/30

Sensibilidad.	1/30	1/50	1/70	1/100	1/200	1/30
Altura medida.	47.2	28.3	19.8	13.6	7.7	47.1
" calc. a 1/30	—	47.1	46.3	43.4	44.6	
Error absoluto		-0.1	-0.9	-1.8	-2.6	
" relative %		-0.3	-1.9	-3.9	-5.5	

PRECISION.- Este cuadro nos da también una idea de la precisión máxima que puede conseguirse con el método polarográfico derivada de la limitación en medir la altura de onda que no puede sobrepasar, en el mejor de los casos, a media división. Esto nos conduce a un error relativo en la medida de 30 divisiones del 1 %, que será, por tanto, la máxima precisión que podremos conseguir en el análisis polarográfico con nuestro aparato. Este error se incrementa al 5 % en el caso de obtener ondas de unas 10 divisiones de altura.

Los errores cometidos en el cálculo de las alturas anteriores vemos que caen todos dentro de estos límites de error.

SENSIBILIDAD.- La sensibilidad máxima que podemos alcanzar con nuestro aparato podemos calcularla también a partir de los datos experimentales del polarograma. Una concentración de Cd de 5 mg/l nos da una altura de onda de 50 divisiones en el papel fotográfico (unos 55 mm.). Como las cubas electrolíticas con las que trabajamos tienen una capacidad de 2 ml. podremos apreciar $\frac{5 \text{ mg. de Cd.}}{1000 \text{ ml.}} = \frac{0.01 \text{ mg.}}{2 \text{ ml.}}$ o sea 0.01 mg. de Cd. En el caso del Cu, Ni, Zn cuyo peso equivalente es aproximadamente la mitad que el del Cd, la sensibilidad será, evidentemente, doble. - Es relativamente fácil trabajar con volúmenes menores de solución a polarografiar pero, como veremos más adelante, esta sensibilidad es más que suficiente para nuestros fines.

COMPROBACION DEL AMORTIGUADOR DE LAS OSCILACIONES DEL -- GALVANOMETRO.- Ya dijimos que con el fin de reducir las oscilaciones del galvanómetro debidas al crecimiento y caída de las gotas de mercurio del capilar que constituye el electrodo, el aparato lleva el mando J. Los galvanómetros corrientemente empleados en polarografía suelen tener un período de 15 ó más segundos y con ellos las oscilaciones que experimenta la corriente de difusión suelen ser del orden de un 3 a un 5 % de la intensidad media de difusión con lo que no se presenta dificultad alguna en medir ésta, excepto en casos excepcionales. Nuestro apa

47
rato va provisto de un galvanómetro con un período cortísimo de unos 3 segundos nada más, y, de aquí, que para evitar que las oscilaciones hagan ilegible el polarograma, se tenga que intercalar, siempre en derivación con él, un condensador -- electrolítico que amortigüe estas oscilaciones hasta reducir las al valor antes mencionado del 3 al 5 %, aunque la Casa - constructora se olvida de mencionar este detalle en el esquema que nos envió. Esto nos obliga a ver experimentalmente la influencia que presenta este amortiguamiento tanto en la altura de onda como en el potencial de semionda, valores fundamentales en el análisis cuanti y cualitativo.

La capacidad necesaria para producir esta amortiguación depende de las características del galvanómetro usado, principalmente de su resistencia eléctrica. El aumento de intensidad de corriente durante la vida de cada gota de mercurio carga este condensador a una diferencia de potencial que crece a través de la resistencia total R del galvanómetro y sus derivaciones. Cuando la gota de mercurio cae, el condensador se descarga a través de esta R y tiende a mantener, por tanto, la corriente que atraviesa el galvanómetro hasta que la gota siguiente se haya formado. Evidentemente -- que la capacidad del condensador debe ser suficientemente -- grande para poder absorber la cantidad de electricidad q -- asociada a cada gota, que será igual a q_{it} en la que i es la intensidad de corriente de difusión media durante la vida de una gota y t es el tiempo de goteo. La diferencia de po-

tencial media que tiene el condensador durante la vida de una gota es igual a iR por consiguiente la condición más importante que debe satisfacer es

$$C \geq \frac{t}{R}$$

en la que C es la capacidad mínima, en faradios, requerida para producir una amortiguación apreciable en las oscilaciones del galvanómetro (t expresada en segundos y R en ohmios). Esta relación es únicamente aproximada debido a que la constante de tiempo del condensador y el período de tiempo del galvanómetro también influyen. Corrientemente estos factores tienen una importancia subordinada y esta ecuación nos resulta de utilidad para darnos idea del orden de magnitud del aparato a utilizar como vemos a continuación.

En nuestro caso el galvanómetro tiene una resistencia interna de unos 500 ohmios, y para $t=2$ segundos nos resulta

$$C \geq \frac{t}{R} = \frac{2}{500} = \frac{4}{1000} = 0.004 \text{ Faradios.}$$

que es la capacidad que posee el condensador de que va provisto el aparato (4000 microfaradios).

El mando J marcado con GALVO.DAMPING sirve para intercalar una resistencia variable en serie con el galvanómetro de 1000 ohmios con la que podemos reducir las oscilaciones hasta hacerlas inapreciables, pero, al mismo tiempo, aumen

tamos la inercia de las indicaciones y las ondas se hacen -
más planas (Fig. 6)

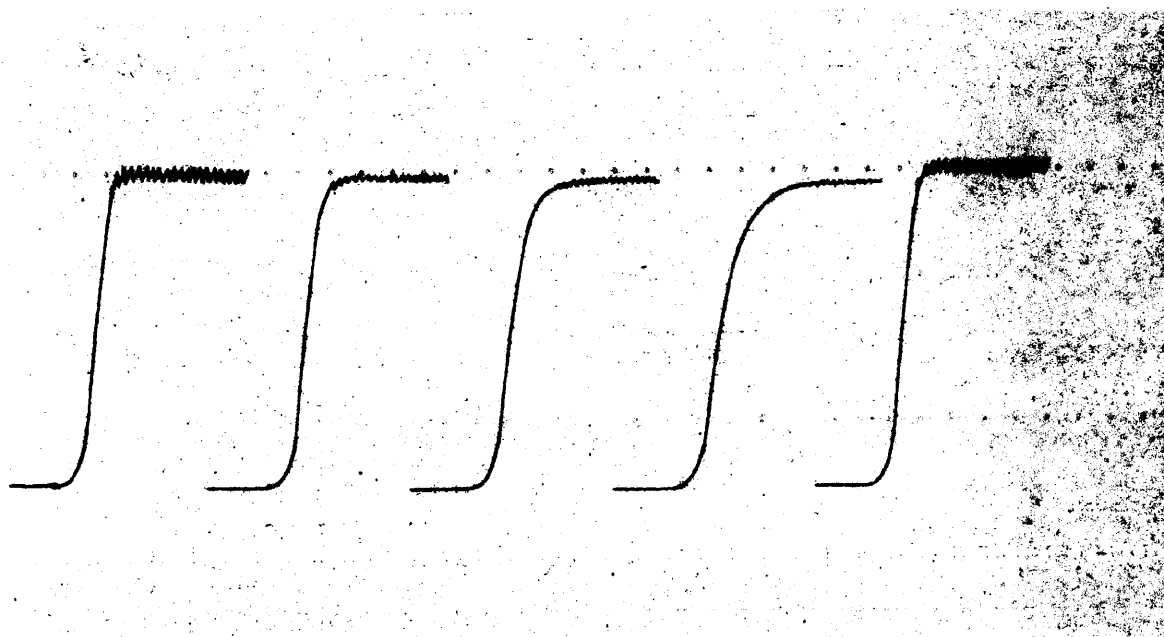
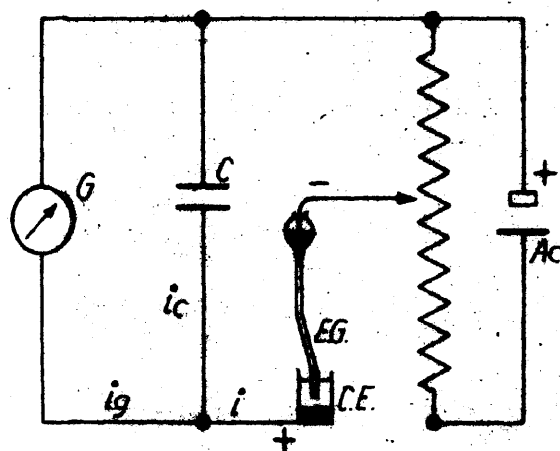


Fig. 6.- Influencia de la posición del mando J (GALVO-DAMPING) en la amortiguación de las oscilaciones del galvanómetro.- Mando en las posiciones 0, 3, 6, 10. y 0.

Por eso el amortiguamiento debe de ser, como ya -
dijimos, el mínimo necesario para dar un gráfico legible --
con claridad. Cuando usemos un gran amortiguamiento podemos
disminuir la deformación de las ondas polarográficas si tra-
zamos el gráfico a pequeña velocidad ($1/4$ de la normal) pa-
ra lo cual nos basta con cambiar de posición relativa dos -
ruedas dentadas de que va provisto el engranaje del motor -
marcadas con la letra V (Fig. 2). En caso de que trabajemos
a velocidad $1/4$ debemos colocar un filtro delante de la len-
te cilíndrica para evitar un excesivo ennegrecimiento del -

papel fotográfico.

Al usar siempre en nuestro aparato un condensador para amortiguar las oscilaciones del galvanómetro en el registro de las ondas polarográficas introducimos un error -- sistemático en el polarograma debido a que la intensidad de corriente que pasa por el galvanómetro i_g , no es igual a la que atraviesa la cuba polarográfica i , sino que parte de esta última se consume en cargar el condensador (i_c) (Fig. 7)



G = Galvanómetro
 C = Condensador
 $E.G.$ = Electrodo de gotas
 $C.E.$ = Cuba electrolítica
 Ac = Acumulador
 $i = i_g + i_c$ (I)

Fig. 7 Esquema de la conexión del condensador para amortiguar las oscilaciones del galvanómetro.

La cantidad de electricidad que en el tiempo dt - adquiere el condensador de capacidad C incrementará el potencial de éste en dV

$$i_c dt = C dV \quad (II)$$

A su vez

$$V = i_g R \approx i R \quad (III)$$

con lo que la ecuación (II) nos queda

$$i_c = C R \frac{di}{dt} \quad (IV)$$

y sustituyendo en la ecuación (I)

$$i_g = i - i_c - C R \frac{di}{dt} = i - C R \frac{di}{dE} \frac{dE}{dt} \quad (V)$$

Si $\frac{dE}{dt} = \text{constante}$, es decir E crece linealmente con el tiempo, cosa que ocurre en nuestro caso pues el potenciómetro va accionado por un motor síncrono, la ecuación (IV) nos queda

$$i_o = C R_g \frac{di}{dE} \frac{dE}{dt} = K \frac{di}{dE} \quad (VI)$$

y la (V)

$$i_g = i - K \frac{di}{dE} \quad (VII)$$

es decir que $i_g < i$.

El valor de K es, en nuestro aparato,

$$K = C R_g \frac{dE}{dt} = 4000 \times 10^{-6} \text{ Faradios} \times 500 \text{ R} \times \frac{3 \text{ Volts}}{10 \times 60 \text{ seg.}} = 0.01 \text{ volt}$$

y nos queda

$$i_o = 0.01 \frac{di}{dE}$$

El valor de la derivada podemos obtenerle a partir de la ecuación de las ondas polarográficas, que, en el caso de la reducción de un catión que forma amalgama con el mercurio, viene dada por

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

según dedujeron HEYROVSKÝ e ILKOVIČ (80), en la que

E = pot. del elec. $E_{1/2}$ = Pot. de semion. R = const. gases

T = tem. abso. F = Faraday n = n° elect. proc.

i_d = corrien. de dif. i = Intens. de corrt.

por consiguiente, para una temperatura de $25^\circ\text{C} = 298.16^\circ\text{K}$

$$E = E_{1/2} + \frac{0.0591}{2.30 n} \log \frac{i_d - i}{1} = E_{1/2} + \frac{0.026}{n} \log \frac{i_d - i}{1}$$

y para $n = 2$

$$\frac{dE}{di} = - 0.013 \frac{i_d}{1(i_d - i)}$$

En el caso de $E = E_{1/2}$, $i = \frac{i_d}{2}$ y sustituyendo es
te valor

$$\frac{dE}{di} = - \frac{0.051}{i_d} \quad \frac{di}{dE} = - 19.5 i_d$$

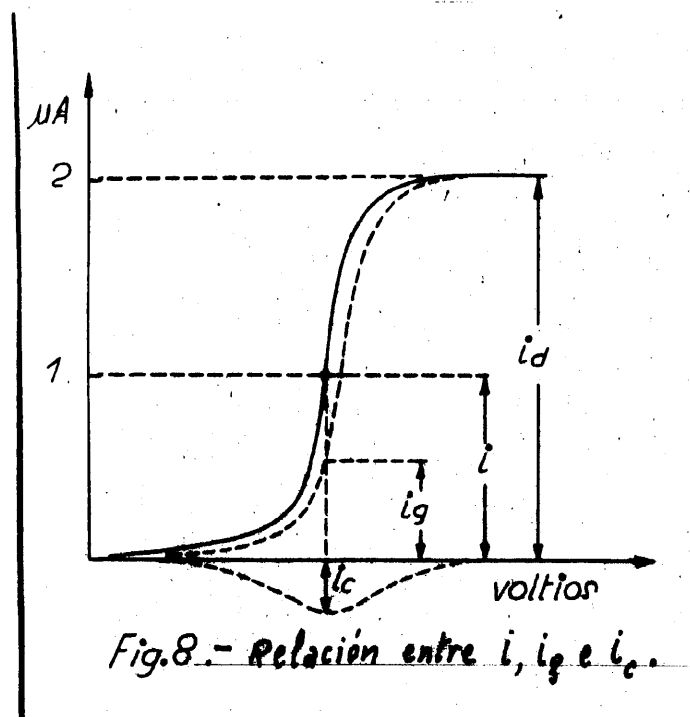


Fig. 8

De estas ecuaciones sacamos las conclusiones siguientes:

1ª.- i_c es máxima para $E = E_{1/2}$ o sea en el punto de inflexión porque entonces $\frac{di}{dE}$ es máxima.

2ª.- La onda registrada usando condensador está -
decalada hacia potenciales más negativos (en el caso de re--

ducción de cationes).

3^a.-- Usando condensador no varía la corriente de di fusión.

En nuestro caso podemos utilizar perfectamente el aparato pues el error que se comete en la medida de $E_{1/2}$ (análisis cualitativo), podemos calcularlo, aunque es mucho más cómodo medir el potencial de semionda experimentalmente con el mismo ánodo y la misma disolución fondo que vayamos a utilizar después en los análisis para los distintos cationes. En la fig. 6, por ejemplo, podemos observar el valor del potencial, de semionda del cadmio a distintos valores en la posición del mando J que regula las oscilaciones del galvanómetro.

J	0	3	6	10	0
$E_{1/2}$	-0.63	-0.64	-0.65	-0.67	-0.62

Los valores de $E_{1/2}$ son voltios respecto del electrodo de calomelanos saturado utilizado como ánodo externo. En estas mismas condiciones el valor que viene en la bibliografía (12) es de $E_{1/2} = -0.60 \text{ V (vs. E.C.S.)}$

El error cometido en la lectura de la intensidad de difusión (análisis cuantitativo) es nulo si tenemos la precaución, ya mencionada, de realizar las comparaciones entre polarogramas trazados en igualdad de condiciones de amortiguamiento y sensibilidad, aparte de las ordinarias de temperatura, tiempo de goteo, etc. requeridas por la ecuación de ILKOVIČ (82).

E. CONSTRUCCION DE LOS DIAGRAMAS PATRON.

Aunque, como ya hemos advertido, para hacer los -- análisis cuantitativos puede seguirse el método de adición, -- hemos construido diagramas patrón con la finalidad de compro-- bar la proporcionalidad existente entre la altura de onda y la concentración a las sensibilidades usadas y poder calcu-- lar posteriormente la concentración a partir de esta altura de onda. En el caso de trabajar por el método de adición con-- viene tener también una idea de la concentración del proble-- ma antes de la adición de la disolución patrón, pues nos in-- teresa adicionar el volumen de ésta preciso para duplicar la altura de onda y, alcanzar así, la máxima precisión con el -- método.

Según las normas oficiales alemanas ya citadas (29) la impureza que a menor concentración debemos investigar es el cinc con 0.001 g. de Zn/100 g. de Pb. Si partimos de 1 g. de muestra y le sometemos a las operaciones indicadas en la marcha analítica nos queda este catión a una concentración -- final de 5 mg/l en la disolución fondo a polarografiar.

Preparamos primeramente las disoluciones de concen-- tración conocida (1 g/l) de los distintos cationes y luego, por dilución, otras de 0.1 y de 0.01 g/l. Estas disoluciones las obtuvimos por pesada de las sales respectivas al estado de sulfato anhidro, el cual a su vez fué obtenido de la sal hidratada (MERCK • KAHLEBAUM pro analysi) por calefacción a -- 350°C durante ^{veinte} cinco horas, pues según (78) las temperaturas

de deshidratación de los sulfatos hidratados son las de la ta
bla siguiente

C U A D R O N° 2

S A L	T° de des hidratación	Producto formado	T° de des temperación	Producto formado
SO ₄ Cd. 8/3 H ₂ O	170°C	SO ₄ Cd	827°C	
SO ₄ Co. 7 H ₂ O	276°	SO ₄ Co	720°	
SO ₄ Cu. 5 H ₂ O	155°	SO ₄ Cu	655°	SO ₃ . 20Cu
SO ₄ Ni. 7 H ₂ O	279°	SO ₄ Ni	703°	
SO ₄ Zn. 7 H ₂ O	255°	SO ₄ Zn	702°	2SO ₃ . 30Zn

ELECCION DE LA DISOLUCION FONDO.

Obtenidas de este modo las disoluciones tipo de -
concentración conocida estuvimos probando experimentalmente
la solución fondo más adecuada para el análisis simultáneo -
de estos elementos que más separadas nos diesen las ondas y
menos interferencias admitiese de otros elementos presentes.

Después de varios ensayos con distintos tipos de -
disolución fondo nos decidimos por la amónico-amoniacal que
tiene la ventaja de no presentar interferencias en ella los
elementos Ag, Bi, Fe, Sb mientras que Cu, Cd, Ni, Co y Zn --
~~forman~~ complejos amoniacales cuya reducción en el electrodo
de gotas no siempre se verifica de un modo reversible pero --
producen siempre ondas polarográficas perfectamente desarpo

lladas que nos permiten el análisis cuali y cuantitativo de estos elementos.

Como anión de la sal amónica elegimos el sulfato - (tal como hace ZOTTA loc. cit.) en vez del cloruro (SHAIKIND, KALOUSEK, etc) porque el sulfato de plomo es menos soluble - que el cloruro y, caso de no eliminar este catión completa-mente, la presencia del ión sulfato nos disminuye, por efec-to del ión común, su concentración hasta hacer que su presen-cia no interfiera la determinación de los otros elementos.

La solución fondo preparada tenía la composición - siguiente:

$\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$	1.5 N
$\text{CO}_3 (\text{NH}_4)_2$	0.1 N
$\text{NH}_4 \text{ OH}$. . . 1	0.5 N
Gelatina	0.005 %

teniendo en cuenta en su preparación que la concentración sa-lina no es preciso obtenerla con gran exactitud (10 ó 20 % de error relativo es suficiente), no así la concentración de la gelatina que nos influye mucho en el coeficiente de difusión de los iones.

Preparamos disolución de los distintos cationes a varias concentraciones, colocamos en las cubas polarográfi-cas y, eliminado previamente el oxígeno, obtenemos los pola-rogramas de cada catión. Los resultados experimentales están resumidos en el cuadro nº 3 en el que damos las alturas de -

onda en divisiones del papel fotográfico calculadas a sensibilidad galvanométrica 1/1, el valor de la constante de ILKOVIČ en divisiones /Mg. ml⁻¹ y los potenciales de semionda referidos al ánodo interno y al de calomelanos saturado (E.C.S)

Todas las alturas de onda están corregidas en el valor de la intensidad residual debida a la disolución fondo tal como recomienda KOLTHOFF y LINGANE (12)

C U A D R O N° 3

CATION	ALTURA DE ONDA A SENSIBILIDAD 1/1					K	- E _{1/2} (voltios)	
	3.33 /ml	10.0 g/ml	16.7 g/ml	33.3 /m	100 /ml		div/ g.ml	ánodo intern E.C.S.
Ag	NO	DA	ONDA					
Bi	NO	DA	ONDA					
Cd	36	108	187	371	1100	11.2	0.68	0.81
Co	66	200	329	667	2010	20.0	1.17	1.30
Cu	52	182	304	632	1840	19.0	0.12 y 0.36	0.25 y 0.
Fe	NO	DA	ONDA					
Ni	67	200	329	666	2030	20.0	0.94	1.07
Pb	17	26	27	30	32		0.44	0.57
Sb	NO	DA	ONDA					
Zn	70	213	350	698	2160	21.0	1.22	1.43

El oxígeno disuelto en las disoluciones se ha eliminado pasando una corriente de hidrógeno (obtenido electrolíticamente)

cinco minutos con la cuba electrolítica abierta y después, -
introduciéndose ya el capilar, otros cinco minutos con la cu-
ba cerrada mediante el cierre hidráulico. Así evitamos que
el mercurio que va a formar el ánodo esté en contacto con -
soluciones que posean oxígeno disuelto originando gráficos
irregulares.

El capilar usado tenía un tiempo de goteo de --
 $t=2.73$ seg/gota (XIII gotas/minuto) y \dot{m} , velocidad de flu-
jo de mercurio en el capilar era, medido el goteo en el aire,
de $\dot{m}=1.90$ mg/seg. con lo que

$$\dot{m}^{2/3} t^{1/6} = 1.81 \text{ mg}^{2/3} \text{ seg}^{-1/2}$$

Si llevamos los valores del cuadro anterior a una
gráfica (Fig. 9) apreciamos que se cumple la conocida ecua-
ción de ILKOVIĆ (82)

$$\bar{i}_d = KC$$

es decir, la corriente media de difusión \bar{i}_d es función lí-
neal de la concentración C. Para un mismo capilar, una mis-
ma disolución fondo, idéntica temperatura, etc. K es const-
tante. El valor de K viene dado por la ecuación

$$K = 605 n D^{1/2} \dot{m}^{2/3} t^{1/6}$$

en la que n es el número de Faradays de electricidad neces-
rios por mol de reducción electródica, D es el coeficiente
de difusión en $\text{cm}^2 \text{ seg}^{-1}$, \dot{m} es la velocidad de flujo de mer-
curio en el electrodo de gotas expresada en mg. seg^{-1} y t -

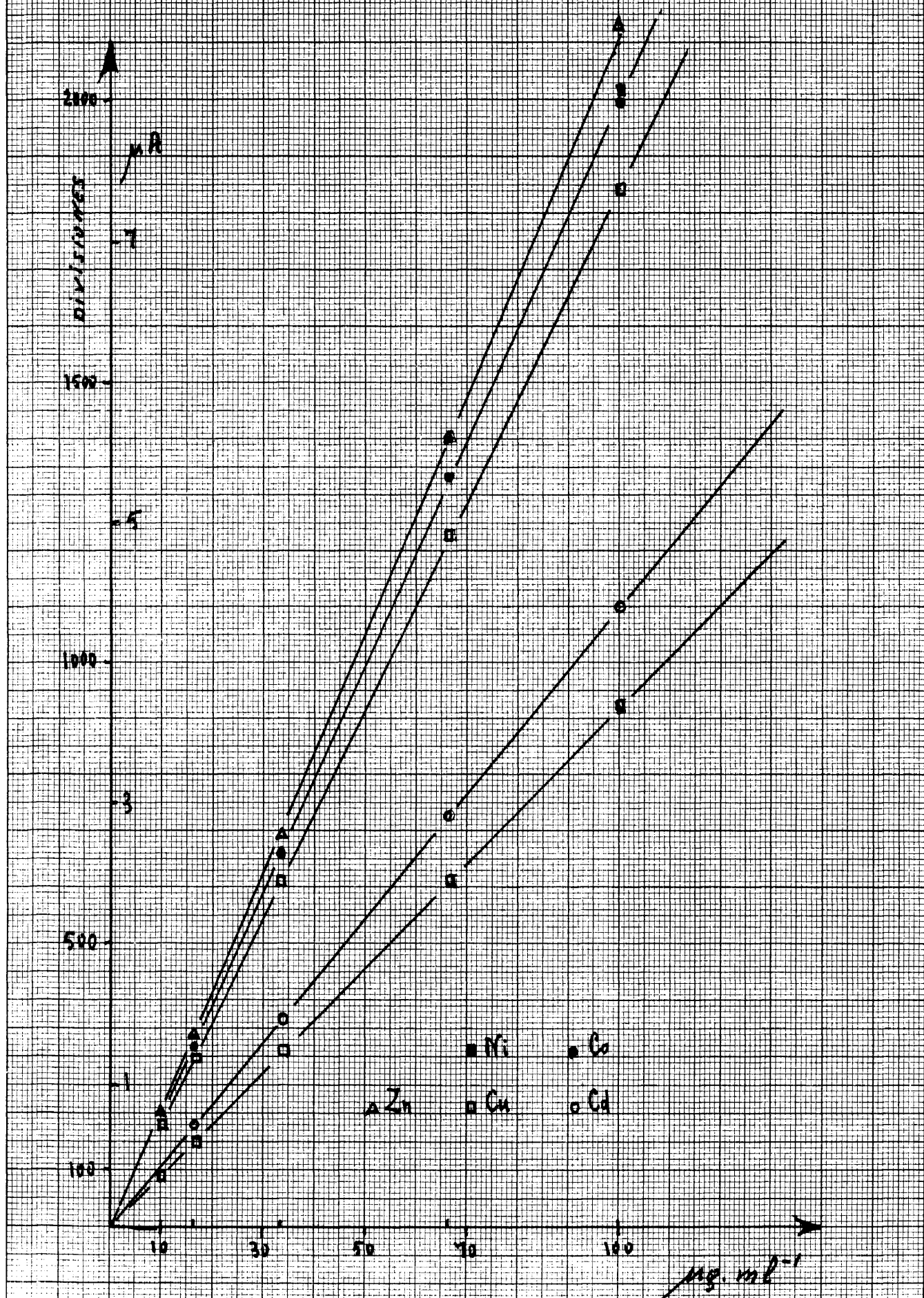


Fig. 9.- Relación entre las alturas de onda y la concentración.

es el tiempo de goteo en seg.

Sustituyendo este valor de K la ecuación de ILKO-VIČ nos da i_d en microamperios si C la expresamos en milimoles/l como es frecuente en polarografía.

El único catión estudiado que no la cumple es el Pb^{+2} . Al aumentar la concentración la altura de onda no lo hace proporcionalmente debido a la formación de SO_4Pb insoluble por reaccionar este catión con el anión SO_4^{-2} de la disolución fondo.

Calculada la solubilidad del ión Pb^{+2} a partir de la gráfica $\mu\text{amp-conc.}$, nos resulta que quedan unos 6 mg. - de Pb/l sin precipitar.

En el caso de Zn se encontraron anomalías en la forma de las curvas que desaparecieron al utilizar como estabilizador de la disolución fondo gelatina recién preparada para evitar la formación de máximos.

Hemos comprobado asimismo que Ag, Bi, Fe y Sb no producen onda ninguna en la disolución fondo utilizada con lo que queda descartada su interferencia en la determinación de los otros elementos.

Las ondas obtenidas en esta disolución fondo son reproducibles y mensurables con facilidad y su altura de onda, como se desprende de la observación de la Fig. 9 es proporcional a la concentración; éstos son requisitos necesarios y suficientes para nuestros fines analíticos pero hemos considerado de interés comprobar si la reducción de los iones

en el electrodo de gotas de mercurio tiene lugar de un modo reversible.

En el caso de que la reacción sea reversible y suficientemente rápida comparada con la velocidad de difusión de los iones a la superficie del electrodo, el electrodo de gotas sufrirá una polarización de concentración y su potencial, en cada punto de la onda polarográfica vendrá regido por la ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ (80) correspondiente al proceso electródico de que se trate y nos bastará, por tanto, representar en un gráfico los valores obtenidos experimentalmente y comprobar si se ajustan a los calculados a partir de la citada ecuación tal como realizó TOMES (83). Los iones del cobre, en disoluciones amoniacales, forman complejos y la reducción del cobre II se verifica de un modo gradual pasando previamente por el cobre I.

La primera onda corresponde al proceso



y la ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ de la onda polarográfica es

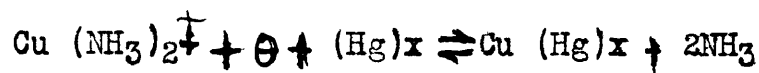
$$E_{e.g.} = E_{1/2} + 0.059 \log \frac{i_d - i}{i}$$

en la que $E_{e.g.}$ es el potencial que adquiere el electrodo de gotas, $E_{1/2}$ es el potencial de semionda, i_d es la intensidad de la corriente de difusión e i es la intensidad de la corriente eléctrica que atraviesa la cuba en el punto de la onda polarográfica considerado. De la ecuación deducimos que -

$E_{e.g.} = E_{1/2}$ cuando $i = i_d/2$ es decir cuando el valor de la intensidad vale justamente la mitad de su valor máximo i_d . El -- coeficiente 0.059 voltios es el valor que adquiere el producto $\frac{RT}{F}$ 2.30 siendo R el Regnault expresado en Julios/ $^{\circ}$ K, T la temperatura absoluta en grados Kelvin (298 $^{\circ}$ K a 25 $^{\circ}$ C) y F el Faraday expresado en coulombios. El factor 2.30 procede de la transformación de logaritmos neperianos a logaritmos decimales.

La representación de TOMES nos da el gráfico de la - Fig. 10, curva A en la que obtenemos como valor recíproco de la pendiente el valor 0.053 ± 0.005 V en bastante buen acuerdo con el valor teórico que se deduce para el caso de reducción de iones monovalentes.

La segunda onda de reducción del cobre I a cobre metálico según la ecuación

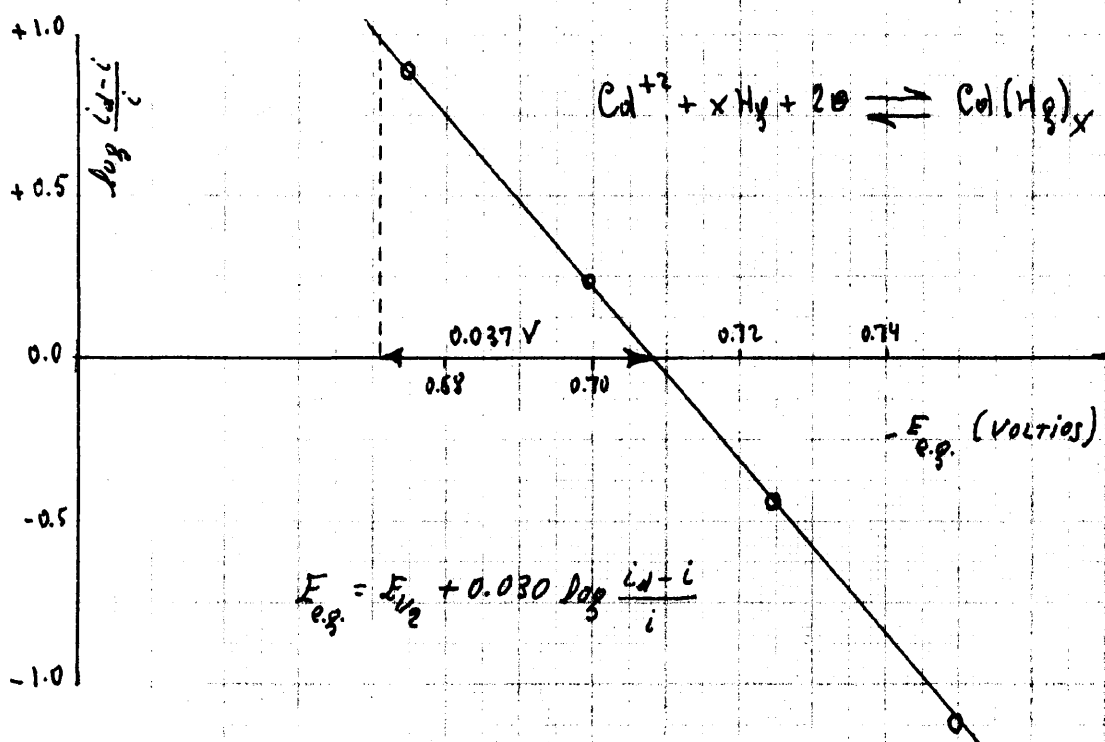
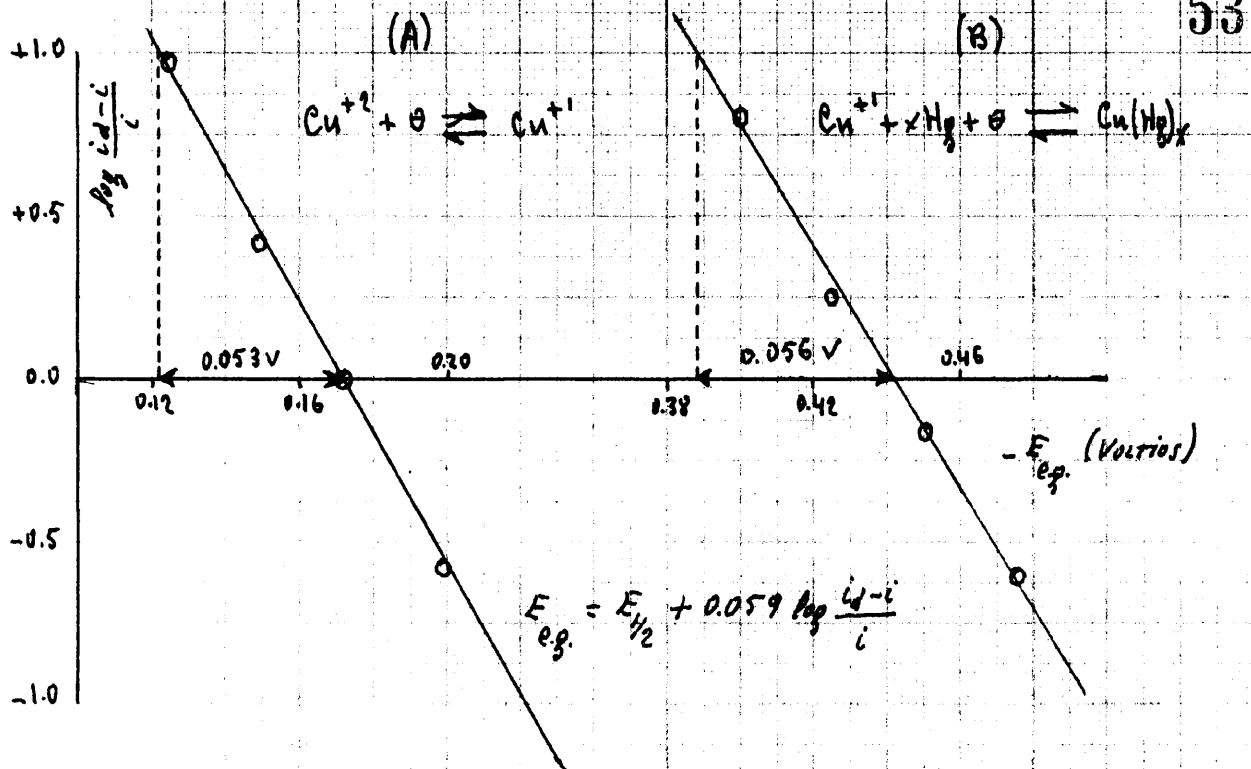


en la que Cu (Hg)_x representa la amalgama formada en la superficie de la gota de mercurio del catodo.

La ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ en este caso viene dada por

$$E_{e.g.} = E_{1/2} + 0.059 \log \frac{i_d - i}{i}$$

conservando las letras el mismo significado pero teniendo presente que los valores de las intensidades se miden a partir de la corriente de difusión del primer peldaño debido al proceso $\text{Cu II} \rightarrow \text{Cu I}$.



Figs. 10 y 11.- Representación de TUMES para la ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ en los casos Cu(II), Cu(I) y Cd(II).

La representación gráfica nos da la curva B de la - Fig. 10 en la que obtenemos como valor recíproco de la pendiente el valor 0.056 ± 0.005 V en concordancia con el valor teórico 0.059 V (a 25°C).

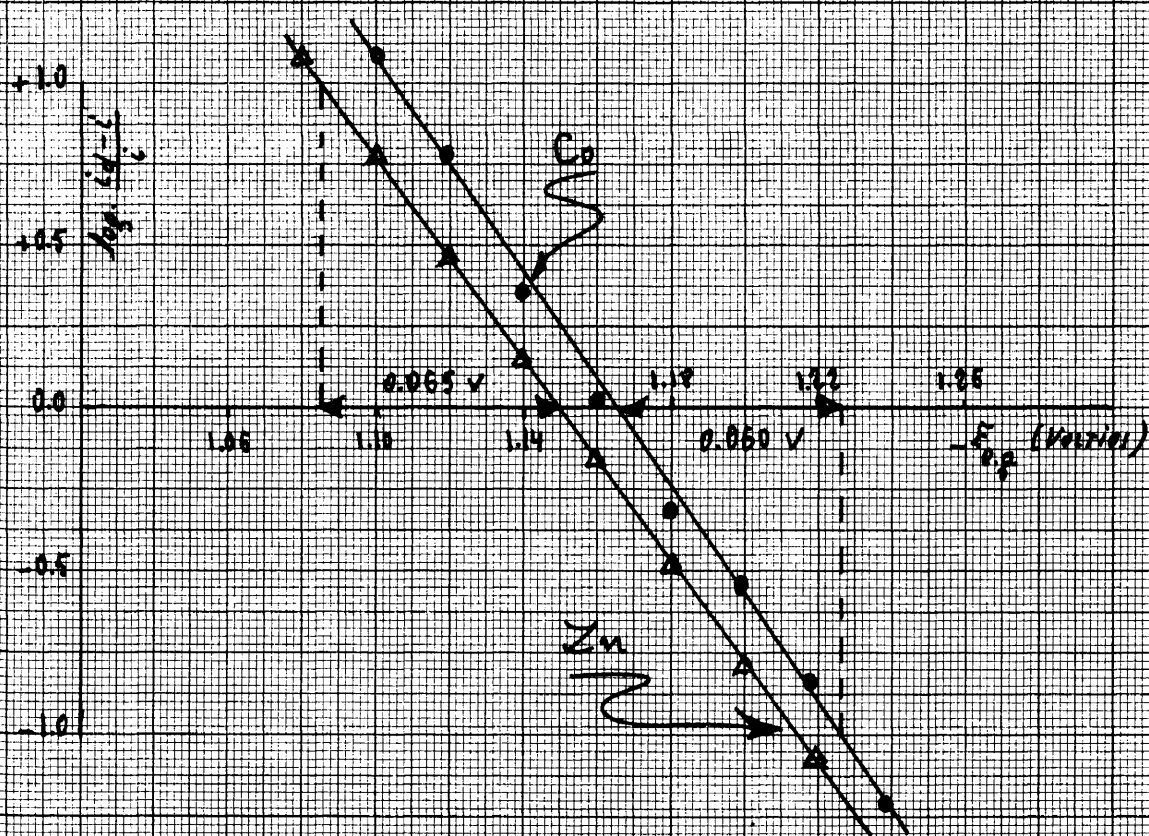
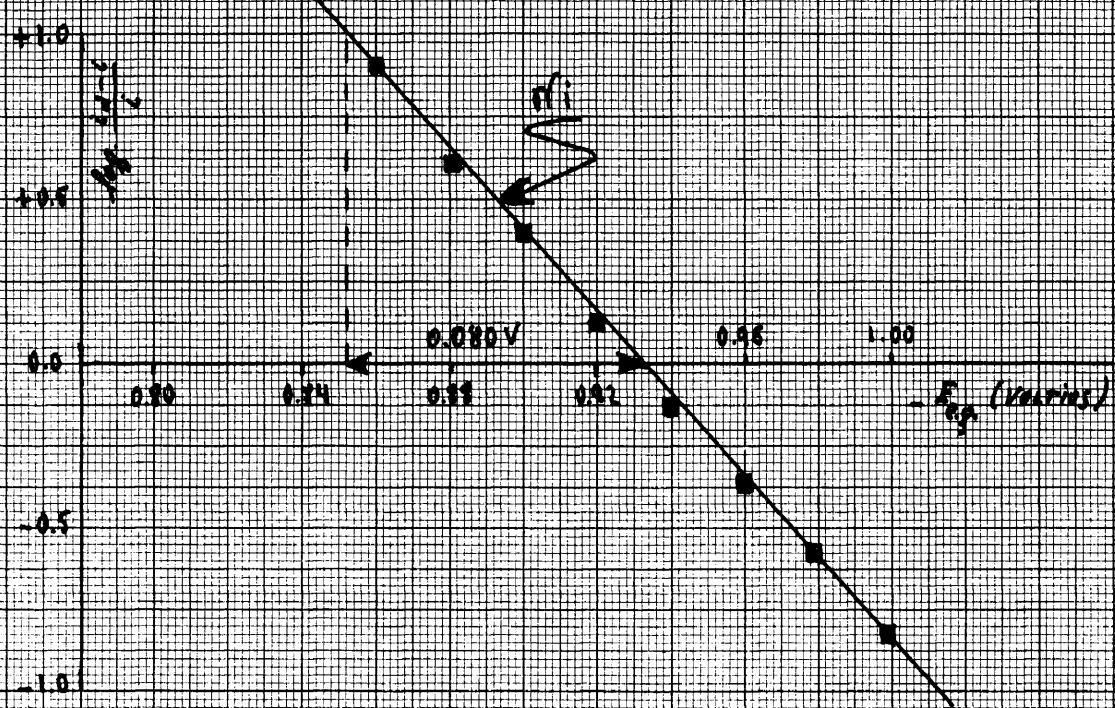
En el caso del cadmio II la ecuación de HEYROVSKÝ--ILKOVIČ es

$$E_{e.g.} = E_1/2 + \frac{0.059}{2} \log \frac{i_d-1}{1}$$

en la que las letras tienen el mismo significado que les dimos antes. La representación gráfica (Fig. 11) nos da un valor recíproco de la pendiente de 0.032 ± 0.005 voltios también en armonía con lo que indica la ecuación para el caso de reducción de iones divalentes $0.059/2 = 0.030$ V.

Del mismo modo que con el cadmio hemos hecho con el níquel y el cinc y las ecuaciones a aplicar dan el mismo valor teórico para la pendiente por ~~ser~~ ambos también divalentes y reducirse a metal que se amalgama con el mercurio de la superficie de la gota. La representación gráfica está en la - Fig. 12 y 13.

En estos dos últimos casos observamos, sin embargo que el valor recíproco de la pendiente no concuerda con el -- que da la teoría; así en el caso del níquel obtenemos un valor de 0.080 ± 0.005 V en lugar de 0.029 . Este valor nos indica que la reducción no se verifica de un modo reversible en la disolución fondo utilizada. Para una disolución amónico-~~ap~~



Figs. 12 y 13 - Representación de TAMES para la ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ en los casos Ni(II), Zn(II) y Co(II).

niacal algo distinta de la muestra Cl NH_4 1 m + NH_3 1 m en vez de mezcla de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ + NH_3 , obtienen --- RÍUS y colaboradores (84) un valor de 0.077 V con el que concuerda bastante bien el obtenido por nosotros.

El cino (Fig.13) también se reduce de un modo irreversible como nos lo indica el valor obtenido para valor recíproco de la pendiente: 0.064 \pm 0.005 V en vez del 0.029 V que predice la teoría para la reducción de un metal divalente.

El cobalto (Fig.13) lo hace asimismo irreversiblemente con un valor recíproco de la pendiente de 0.060 V -- \pm 0.005 V en lugar del valor teórico 0.030 V que predice la ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ.

Esto nos indica que, de los cationes que vamos a analizar, solamente se reducen reversiblemente en el electrodo de gotas de mercurio el cobre y el cadmio, mientras que el níquel, el cobalto y el cino lo hacen de un modo francamente irreversible. No obstante las ondas de estos dos últimos elementos tienen perfectamente definida su corriente de difusión y no presentan dificultad utilizarlas con fines -- analíticos, alcanzándose en su medida la misma precisión -- que la obtenida con los dos primeros.

F. MARCHA ANALITICA

El plomo metálico, en virutas y desgrasado, se limpia superficialmente sumergiéndolo durante dos minutos en NO_3H diluido y caliente; después se lava con agua y se seca, primero con papel de filtro y, después, en el desecador.

Se pesa 1 g. de Pb y se disuelve en caliente, - en un vaso de 150 ml. con 25 ml. de NO_3H de densidad 1.40 g/ml (67% en peso, 15 Mol/l) a los que se les añade tres partes de agua. El ataque se verifica rápidamente en unos 5-10 min. Concluido éste se hierve la disolución para eliminar los vapores nitrosos. Hemos de tener presente que - si el plomo tiene trazas de Sn, o más del 0.03% de Sb la disolución no resulta perfectamente límpida.

Se electroliza la disolución en el mismo vaso - con una intensidad de corriente de 2a3 amp. a una temperatura de 50°C. El Pb, en estas condiciones, se deposita - en el ánodo al estado de peróxido. A los 20 ó 30 min. de electrolisis, nos aseguramos que todo el plomo está precipitado adicionando un poco de agua para sumergir una nueva porción del vástago que soporta la red de platino y -- comprobando que no se produce en la parte nuevamente in-introducida ningún depósito pardo.

Tengamos en cuenta que, al menos, parcialmente, se depositan con el Pb la Ag, Mn, Sb y Bi caso de encon-trarse presentes; y que, la presencia de vapores nitrosos,

impiden el depósito de peróxido de plomo (85).

A veces, sobre todo en los primeros análisis en los que usábamos ánodo de lámina de platino en vez de red del mismo metal, el depósito no era adherente y una parte de éste caía al fondo del vaso de precipitados. Al final de la electrolisis, si nos sucedía esto, decantábamos este peróxido, le lavábamos con agua y proseguíamos el análisis.

Concluida la electrolisis retirábamos el ánodo sin interrumpir la corriente, disolvíamos, en el mismo vaso, el depósito metálico que se forma sobre el cátodo. Para quitar el PbO_2 del ánodo se le calienta con NO_3H diluido al que se adiciona una pequeña cantidad de H_2O_2 , NO_2Na , $C_2O_4H_2$, etc.

Se traslada el líquido del vaso a una cápsula y se evapora a sequedad adicionando antes 1 ml. de SO_4H_2 -- conc., sobre un hornillo de placa. El residuo, una vez -- frío, se le disuelve con 2 ml. de disolución fonda amónico-amoniaca. Se traslada a la cuba electrolítica, se elimina el oxígeno disuelto en la disolución y se polarografía según la técnica ordinaria.

Obtenemos los peldaños de los distintos cationes presentes con unos potenciales de semionda de -0.12 y -0.36 el Cu, -0.44 el Pb si no está completamente eliminado, -0.68 el Cd, -0.94 el Ni, -1.17 el Co y -1.22 el Zn. -- Todos estos voltios están medidos respecto al ánodo de --

mercurio del fondo de la cuba. Si utilizamos como ánodo externo un electrodo de calomelanos saturado (E.C.S.) los potenciales de semionda tienen entonces los valores respectivos de -0.19 y -0.44 V para el Cu, de -0.78 V el Cd, de -- -1.05 V el Ni y -1.33 V el Zn medidos vs. E.C.S. El Cu, en esta disolución amoniacaal, nos da dos ondas correspondientes, como ya dijimos, a los procesos $\text{Cu II} \rightarrow \text{Cu I}$ y $\text{Cu I} \rightarrow \text{Cu}$ (Fig. 14).

El análisis cuantitativo le llevamos a cabo casi siempre por el método de adición pero en vez de adicionar un volumen conocido de disolución patrón a la disolución - problema después de polarografiar, lo que hacíamos era llevar las muestras por duplicado y adicionar a una de ellas, después de disueltas en NO_3H , las disoluciones patrón. Otras veces hemos verificado los análisis utilizando el diagrama de la Fig. 9.

En los análisis hemos llevado también una muestra en blanco para comprobar la pureza de los reactivos, - disolución fondo y agua utilizados y tener en cuenta la corriente de difusión debida a esta muestra en blanco para el cálculo de las corrientes de difusión de los cationes - a analizar (79).

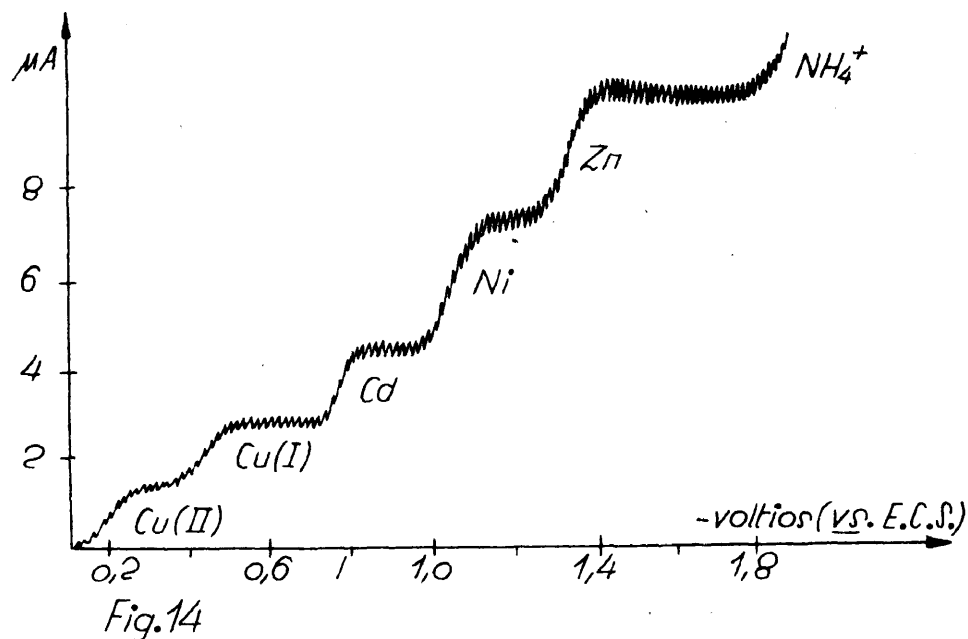


Fig. 14.- Polarograma en el que se ven las ondas debidas a los cationes Cu, Cd, Ni y Zn en disolución fondo amónico - amoniacal.

Obtenido el polarograma (Fig. 14) se recojen los - dos ml. de disolución amoniacal, con un poco de agua, en una cápsula y se evaporan a sequedad. Se deja enfriar y se disuel^{ve} el residuo en dos ml. de disolución fondo oxalato amónico 0.3 M; se elimina el oxígeno y polarografía. En estas condiciones ni el Ni ni el Co dan onda alguna, mientras que el Zn (y el Mn si se encuentra presente) da una onda con $E_{1/2}$ de -1.44 V (y -1.72 V) respecto al ánodo interno. De este modo, por diferencia, se puede calcular la cantidad de Co presente en la muestra de un modo indirecto.

Siguiendo el método descrito hemos analizado muestras preparadas a partir de plomo de impurezas conocidas (su análisis polarográfico nos dió resultados coincidentes con el

clásico de FRESSENIUS) al que adicionábamos los metales puros Merck o Kahlbaum a analizar en las proporciones convenientes; otras veces la muestra sintética la obteníamos después de disolver el plomo en ácido nítrico adicionando volúmenes determinados de disoluciones patrón de los cationes a analizar. Es te último procedimiento es forzoso seguirle siempre en el ca so del cinc, dada su insolubilidad en el plomo.

En el cuadro nº 4 damos los resultados del análisis de uno de los plomos más puros de los encontrados en el mercado nacional procedente de Peñarroya que utilizamos posteriormente para comprobar el método.

CUADRO Nº 4

	Método de FRESSENIUS	Método polarográfico
Cobre	0.00075 %	0.00079 %
Cadmio	0.00066 %	0.00073 %
Cinc	0.00021 %	0.00024 %

Estos análisis se realizaron por triplicado y los valores indicados son la media de los tres valores. El registro polarográfico de cada uno de los análisis se realizó por duplicado para ver su reproducibilidad y los errores personales cometidos en la medida de las alturas de onda. Las des--viaciones máximas alcanzadas entre las muestras por el método polarográfico dieron un ± 5 % para el cobre y un ± 3 % pa-

ra el cadmio y cinc.

En el caso del método de FRESSENIUS las desviaciones fueron mayores. Llegaron al 7 % en el caso del cobre y al 8 % en el caso del Cd. y Zn.

El níquel y el cobalto se encuentran en estas muestras en proporción menor de 0.000005 %.

A esta muestra de composición conocida, le fuimos adicionando las cantidades variables de impurezas que van indicadas en la columna segunda de los cuadros que van a -- continuación. En la columna tercera se indican los porcentajes encontrados por el método polarográfico y en la cuarta están calculadas las cantidades de impurezas adicionadas, restando de la cantidad encontrada la que posee la muestra. Todos los resultados van corregidos del valor de la muestra en blanco cuando ha sido preciso.

CUADRO N° 5

	Cobre adicionado	Cobre encontrado	Cobre calculado
Cu I - A	0.00000 %	0.00079 %	
Cu I - B	0.00136 %	0.0021 ₁ %	0.0013 ₂ %
Cu I - C	0.00289 %	0.0036 ₀ %	0.0028 ₁ %
Cu I - D	0.00641 %	0.0072 ₃ %	0.0064 ₄ %
Cu I - E	0.0115 %	0.011 ₇ %	0.010 ₉ %
Cu I - F	0.136 %	0.14 ₁ %	0.14 ₀ %

Procediendo del mismo modo hemos repetido los aná
lisis adicionando a la muestra como impureza cadmio en con
centraciones variables. Los resultados están resumidos en
el cuadro N° 6.

CUADRO N° 6

	Cd adicionado	Cd encontrado	Cd calculado
Cd I - A	0.00000 %	0.00073 %	—
Cd I - B	0.00174 %	0.0024 ₂ %	0.0016 ₉ %
Cd I - C	0.00232 %	0.0029 ₉ %	0.0022 ₆ %
Cd I - D	0.00517 %	0.0059 ₈ %	0.0052 ₅ %
Cd I - E	0.00930 %	0.0098 ₅ %	0.0091 ₂ %
Cd I - F	0.120 - %	0.11 ₇ %	0.11 ₆ %

Los resultados obtenidos en el caso del níquel -
están resumidos en el

CUADRO N° 7

	Ni adicionado	Ni encontrado	Ni calculado
Ni I - A	0.00000 %	0.000005 %	—
Ni I - B	0.00153 %	0.0014 ₇ %	—
Ni I - C	0.00321 %	0.0032 ₈ %	—
Ni I - D	0.00687 %	0.0069 ₄ %	—
Ni I - E	0.0103 %	0.0099 %	—
Ni I - F	0.144 %	0.14 ₃ %	—

Adicionando como única impureza al cine obtenemos -
los valores del cuadro nº 8 puesto a continuación

CUADRO Nº 8

	Zn adicionado	Zn encontrado	Zn calculado
Zn I - A	0.00000 %	0.00024 %	
Zn I - B	0.00113 %	0.0013 ₈ %	0.0011 ₄ %
Zn I - C	0.00194 %	0.0021 ₁ %	0.0018 ₇ %
Zn I - D	0.00547 %	0.0055 ₈ %	0.0053 ₄ %
Zn I - E	0.0132 %	0.013 ₁ %	0.012 ₉ %
Zn I - F	0.126 %	0.12 ₇ %	0.12 ₇ %

Para el cobalto obtenemos el

CUADRO Nº 9

	Co adicionado	Co encontrado	Co calculado
Co I - A	0.00000 %	0.00000 ₅	—
Co I - B	0.00096 %	0.00092	—
Co I - C	0.00241 %	0.0023 ₈	—
Co I - D	0.00627 %	0.0063 ₅	—
Co I - E	0.0122 %	0.011 ₇	—
Co I - F	0.098 %	0.10 ₀	—

03

También hemos efectuado la adición simultánea de --
 dos o más impurezas para observar su influencia mutua. Los
 resultados de los análisis están resumidos en los cuadros --
 siguientes, en los que los números representan, al igual --
 que en los anteriores, tantos por ciento de impurezas.

CUADRO N° 10

	Adicionado		Encontrado		Calculado	
	Cobre	Cadmio	Cobre	Cadmio	Cobre	Cadmio
(Cu+Cd)I-A	0.00000	0.00000	0.00079	0.00073	—	—
(Cu+Cd)I-B	0.00115	0.00000	0.0019 ₀	0.00071	0.0011 ₁	—
(Cu+Cd)I-C	0.00115	0.00129	0.0018 ₉	0.0020 ₀	0.0011 ₀	0.0012 ₇
(Cu+Cd)I-D	0.00339	0.00304	0.0042 ₀	0.0037 ₅	0.0034 ₁	0.0030 ₂
(Cu+Cd)I-E	0.0096	0.0132	0.010 ₁	0.013 ₆	0.0093	0.012 ₉

CUADRO N° 11

	Adicionado		Encontrado		Calculado	
	Cadmio	Níquel	Cadmio	Níquel	Cadmio	Níquel
(Cd+Ni)I-A	0.00000	0.00000	0.00073	0.00000	—	—
(Cd+Ni)I-B	0.00000	0.00124	0.00074	0.0011 ₈	—	—
(Cd+Ni)I-C	0.00146	0.00124	0.0021 ₄	0.0012 ₉	0.0014 ₁	—
(Cd+Ni)I-D	0.0024 ₇	0.00312	0.0033 ₄	0.0030 ₀	0.0026 ₁	—
(Cd+Ni)I-E	0.0106	0.0135	0.010 ₇	0.013 ₄	0.010 ₀	—

CUADRO N° 12

	Adicionado		Encontrado		Calculado	
	Níquel	Cinc	Níquel	Cinc	Níquel	Cinc
(Ni+Zn)I-A	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	—	—
(Ni+Zn)I-B	0.00053	0.00000	0.00051 ₄	0.00024	—	—
(Ni+Zn)I-C	0.00127	0.00143	0.0013 ₂	0.0017 ₀	—	0.0014 ₆
(Ni+Zn)I-D	0.00342	0.00327	0.0033 ₈	0.0035 ₂	—	0.0032 ₈
(Ni+Zn)I-E	0.0087	0.0093	0.0085	0.0092	—	0.0090

Y en el caso de adición simultánea de todas las impurezas obtuvimos los resultados resumidos en el siguiente cuadro N° 13

CUADRO N° 13

MUESTRA	Adicionado				Encontrado				Calculado			
	Cu	Cd	Ni	Zn	Cu	Cd	Ni	Zn	Cu	Cd	Ni	Zn
(Cu+Cd+Ni+Zn) I-A	.00000	.00000	.00000	.00000	.00079	.00073	—	.00024	—	—	—	—
(Cu+Cd+Ni+Zn) I-B	.00104	.00122	.00147	.00138	.00175	.0019 ₁	.0014 ₇	.0015 ₅	.00096	.0011 ₈	.0014 ₇	.0013 ₇
(Cu+Cd+Ni+Zn) I-C	.00329	.00430	.00374	.00303	.0037 ₇	.0048 ₅	.0038 ₆	.0037 ₂	.0029 ₈	.0041 ₂	.0035 ₆	.0028 ₈
(Cu+Cd+Ni+Zn) I-D	.00876	.00818	.00935	.00841	.0089 ₁	.0095 ₆	.0089 ₄	.0082 ₁	.0081 ₂	.0078 ₃	.0089 ₄	.0079 ₇
(Cu+Cd+Ni+Zn) I-E	.0254	.0275	.0293	.0260	.028 ₆	.026 ₉	.028 ₁	.027 ₄	.027 ₈	.026 ₂	.028 ₁	.027 ₂
(Cu+Cd+Ni+Zn) I-F	.00611	.00617	.00690	.00666	.0065	.0067	.0066	.0071	.0057	.0060	.0066	.0069

En el caso de coexistencia de cinc y cobalto las ondas de estos dos elementos se confunden, como ya dijimos, — así que no es posible discriminar la altura correspondiente a cada uno por separado. En los resultados de los análisis una vez medida la altura de onda se puede dar el porcentaje de la suma de ambos aún no sabiendo su proporción relativa porque en igualdad de condiciones de trabajo (capilar, temperatura, etc.) con la disolución fondo utilizada amónico—amoniacal, a concentraciones iguales la onda de cobalto es únicamente un 4.5 % más baja que la del cinc (ver Cuadro N° 2) y ése es casi el error cometido en la medida de una altura de onda.

En el cuadro N° 14 damos los resultados de análisis de plomos conteniendo cantidades variables de cobalto y — cinc.

CUADRO N° 14

	Añicionado		Encontrado	Calculado
	Cobalto	Cinc	Cobalto + Cinc	Cobalto + Cinc
(Co+Zn)I-A	0.00000	0.00000	0.00024	—
(Co+Zn)I-B	0.00000	0.00075	0.0009 ₇	0.0007 ₃
(Co+Zn)I-C	0.00076	0.00000	0.0009 ₅	0.0007 ₁
(Co+Zn)I-D	0.00121	0.00146	0.0026 ₆	0.0026 ₂
(Co+Zn)I-E	0.02311	0.00122	0.0031 ₇	0.0035 ₃
(Co+Zn)I-F	0.00113	0.0354-	0.0048 ₅	0.0046 ₁

Para los cálculos de los porcentajes de cobalto + cinc en el cuadro N° 14 hemos utilizado como constante de \pm ILKOVIĆ la correspondiente al cinc $21.0/\mu\text{g. ml}^{-1}$ en vez de la del cobalto que es $20.0 \text{ div}/\mu\text{g. ml}^{-1}$.

En el caso de utilizar disolución fondo de oxalato amónico para eliminar la onda del cobalto obtenemos los resultados resumidos en el

CUADRO N° 15

	Adicionado Cobalto Cinc		Encontrado Cinc	Calculado Cinc
(Co+Zn)II-A	0.00000	0.00000	0.00024	—
(Co+Zn)II-B	0.00047	0.00000	0.00022	—
(Co+Zn)II-C	0.00053	0.00094	0.0011 ₁	0.0008 ₇
(Co+Zn)II-D	0.00142	0.00174	0.0018 ₆	0.0016 ₂
(Co+Zn)II-E	0.00251	0.00324	0.0031 ₁	0.0027 ₈
(Co+Zn)II-F	0.00469	0.00568	0.0055 ₅	0.0053 ₁

Del estudio de estos cuadros podemos sacar conclusiones prácticas acerca de la posible utilización de este método polarográfico en la determinación simultánea de impurezas de cobre, cadmio, níquel, cinc y cobalto en plomos purificados y comparar sus ventajas en cuanto a rapidez, exactitud, eliminación de interferencias, etc., respecto de los otros métodos propuestos.

Siguiendo el método descrito hemos realizado numerosos análisis de plomos de los cuales damos algunos a continuación en el cuadro 16.

Los porcentajes indicados son la media de tres determinaciones.

CUADRO N^o 16

N ^o .	Localidad	Tanto por ciento de		
		Cobre	Cadmio	Cine
1	Peñarroya, Córdoba	0.00079	0.00073	0.00024
2	Peñarroya, Córdoba	0.00093	0.00076	0.00031
3	Gerona	0.0041	0.0022	0.00046
4	Barambio, Alava	0.0013	0.00017	0.00029
5	Linares, Jaén	0.00063	0.00028	0.00069
6	Mansilla, Logroño	0.0012	0.00057	0.00047
7	Galdácano, Bilbao	0.00092	—	0.0048
8	Fondón, Granada	0.00038	0.00013	0.00049
9	La Unión IV, Cartagena	0.00088	0.00062	0.00029
10	Riotinto, Huelva	0.00071	—	0.00024

Agradecemos al Sr. Bayón, del Museo de Historia Natural las muestras marcadas con los números 3 al 9 y a D. - Luis Gutiérrez la número 10. Las muestras de Peñarroya nos fueron suministradas por el Prof. Burriel Martí.

Citaremos que el plomo purísimo para análisis de --
una conocida Casa alemana, que fué en el que pensamos en --
principio para la preparación de patrones contenía

Muestra 11 (S - K)

Cobre 0.0032 %

Cinca 0.00084 %

impurezas que le hicieron inadecuado para este fin.

Las sociedades españolas de acumuladores eléctricos
nos suministraron amablemente muestras de plomo de mina del
utilizado en la fabricación de los mismos cuyos análisis po
barógraficos nos dieron los resultados expresados en el cua
dro siguiente:

CUADRO Nº 11

	Muestra	Tanto Cobre	por Cadmio	cienta Cinca
12	T - I	0.00009	0.0016	0.00017
13	T - II	0.00012	0.0017	0.00021
14	A - B	0.00041	0.00083	0.00037
15	O	0.00071	0.0012	0.00088
16	C	0.00097	0.00082	0.00085
17	E	0.00013	0.00041	0.00027
18	F	0.0058	0.0014	0.00039
19	K	0.00010	0.00095	0.00031
20	P - O	0.0061	0.0011	0.00043

Como podemos observar los valores, aunque varían de una marca a otra, están por debajo de los límites admitidos por las normas para el contenido de impurezas en plomos de acumuladores (excepto los números 18 y 20).

Los resultados en todo este trabajo los expresamos en tantos por ciento porque esta notación es la empleada en casi todas las publicaciones, a pesar de que, siendo estos porcentajes bajos, sería ^{→ más} conveniente hacerlo en partes por millón como se suele hacer en la determinación analítica de oligoelementos en geología y biología.

Como resultados de 121 polarogramas, cada uno con un promedio de 3 ó 4 curvas podemos resumir, refiriéndonos al caso concreto de impurezas en plomos siguiendo la marcha analítica propuesta, los siguientes datos acerca de la sensibilidad y precisión del procedimiento para los porcentajes examinados.

SENSIBILIDAD DEL METODO.— La sensibilidad máxima alcanzada se puede calcular a partir de los datos experimentales. El cobre nos da 19.0 divisiones de altura de onda a una con--

concentración de $1 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ o sea unas 10 divisiones a $0.53 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$. Como trabajamos con cubas electrolíticas de 2 ml. — tendremos en ellas $1 \mu\text{g}.$ de Cu y corresponderá a un porcentaje de $0.00010_6 \%$ de Cu puesto que partimos de 1 g. de plomo para hacer el análisis.

El cadmio es el más desventajoso de todos, 10 divisiones corresponden a $0.9 \mu\text{g}.$ de Cd por ml. o sea $1.8 \mu\text{g}./1 \text{ g}.$ que corresponden a un porcentaje de 0.00018% de Cd.

El níquel da una onda de 10 divisiones de altura a una concentración de $0.5 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ que corresponde a un porcentaje de 0.00010% Ni. el cobalto igual que el níquel da 0.00010% de Co.

El cinc da onda de 10 divisiones a $0.47 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ — que corresponde a un porcentaje de 0.000094% de Zn.

En el cuadro N° 18 se resumen los datos correspondientes a la sensibilidad máxima alcanzada con el método dada en tantos por ciento:

CUADRO N° 18

IMPUREZA	SENSIBILIDAD MAXIMA
Cobre	0.00011%
Cadmio	0.00018%
Níquel	0.00010%
Cobalto	0.00010%
Cinc	0.000094%

Ondas de altura menor de 10 divisiones del rayado - del papel fotográfico (equivalentes a unos 1 mm) es evidente que son apreciables. No obstante damos este límite porque, como veremos enseguida, el análisis cuantitativo pierde precisión al disminuir la altura de onda.

Es evidente que podríamos aumentar la sensibilidad del método sin más que tomar mayor peso de la muestra de plomo a analizar. Sería una pérdida de productos y de tiempo inútil porque esta sensibilidad es unas 10 veces mayor de la requerida en la industria actual para las aplicaciones prácticas del plomo puro. Este margen nos permite incluso el poder utilizar muestras de 500 mg. o menores. No es recomendable, en nuestro caso, porque procuramos evitar utilizar el galvanómetro a su máxima sensibilidad para evitar la corriente de carga que se hace muy acusada en $Sens = 1/1$ ($4.00 \times 10^{-3} \text{ mA/división}$) y nos obliga a utilizar el sistema de contracorriente de que va provisto el aparato. A esta sensibilidad, además, el galvanómetro posee una gran inercia y el ajuste del origen del galatograma lleva más tiempo a no ser que utilicemos el dispositivo de amortiguamiento - colocado en el número 3 ó más, pero en este caso, se origina un pequeño cambio aparente en la altura de onda que nos obliga a calibrarle de nuevo.

PRECISION DEL METODO.- La precisión alcanzada con el método oscila según las condiciones viniendo siempre limitada por el error que cometemos al medir la altura de onda.

En el caso de la presencia de una única impureza a

determinar podemos hacer que su altura ocupe más de los $2/3$ de la altura total del polarograma que son 77 divisiones -- (unos 77 mm), es decir un mínimo de 47 divisiones para lo cual no tenemos más que regular convenientemente el mando de sensibilidad; este viene calibrado en la gama (1 , $2/3$, $1/2$, $1/3$, $1/5$, $1/7$, $1/10$, $1/15$, $1/20$, $1/30$, $1/50$, $1/70$, $1/100$,, $1/1000$) que nos permite, en todo momento, efectuarlo.

Cuando se está suficientemente entrenado en la medida de una altura de onda se comete un error de media división si la onda es perfecta desde el punto de vista analítico (ya vimos que podía serlo aún no siendo reversible el -- proceso termodinámicamente) y, desde luego, cuantas veces repetimos su medida en el mismo polarograma o en el otro polarograma realizado en igualdad de condiciones los errores siempre se conservan inferiores a una división. Esto nos da un error máximo en el análisis cuantitativo de una única impureza del 2 % siempre que conservemos por debajo de este valor los errores de pesada de la muestra y de adición de la disolución fondo, cosa relativamente fácil. No obstante esto, los errores que damos en algunos análisis sobrepasan este valor porque con el fin de aprovechar más el papel fotográfico algunas de las curvas van trazadas a sensibilidad menor de la permisible.

En el caso de ondas de 10 divisiones de altura el error cometido en su medida viene a ser del 5 al 7 %.

Ondas polarográficas de menor altura pueden utiliza-

zarse únicamente con fines cualitativos y semicuantitativos pues el porcentaje de error se eleva en este caso considerablemente en la práctica; bastante más de lo que pudiera preverse por una sencilla proporción. Así con ondas de 5 divisiones se llegan a cometer errores del 20 al 25 %.

En el caso de presencia simultánea de dos o más impurezas como la altura total del polarograma tiene que conservarse constante los errores cometidos para cada impureza aislada serán mayores al ser menor su altura de onda, siempre que tracemos un único polarograma, y los errores relativos de cada impureza vienen dados, como en el caso de presencia de impureza única, por su altura de onda independientemente de las otras.

En el caso de ~~d~~eterminación de cobre como impureza los errores cometidos son algo mayores en ciertos casos; — esto es debido a que la primera onda del cobre no tiene su principio bien definido si no hemos tenido la precaución de eliminar el prígeno de la disolución fondo antes de introducir en ella el electrodo de gotas o el mercurio del ánodo interno.

Si determinamos cinc en disolución fondo de oxalato amónico los errores cometidos son siempre mayores porque la onda del cinc está en este fondo peor desarrollada, para fines analíticos, que en la disolución amónico-amoniacal. Este error repercute en el error cometido en el tanto por ciento de cobalto que se determina por diferencia. Puede alcanzar valores del 14 %.

77

Hemos de tener también presente que en la determinación simultánea de varias impurezas pueden determinarse todas ellas a la máxima sensibilidad posible, es decir, como si fuera cada una de ellas la única presente, para lo que nos basta con trazar las ondas del cobre como si no hubiera otros elementos en el plomo y una vez alcanzada la corriente de difusión compensarla mediante el mando de que va provisto el aparato y ajustar la sensibilidad de nuevo al valor de la segunda impureza presente registrando a continuación su onda. Esto puede repetirse con todas las impurezas presentes y de este modo aumentamos la precisión en la medida de las alturas de onda.

El método de compensar las ondas anteriores es especialmente bueno cuando la concentración del catión más noble (más fácilmente reducible) sea menor que la del que le sigue y sea preciso por tanto reducir la sensibilidad galvanométrica para registrar la impureza menos noble; pero no da resultados tan buenos si estos últimos se encuentran en concentración menor. En este caso, después de compensar la corriente de difusión, debemos aumentar la sensibilidad del galvanómetro para ampliar la onda hasta un tamaño conveniente para su medida, pero en la práctica esta amplificación nos viene limitada por el hecho de que las oscilaciones del galvanómetro, debidas al goteo del capilar, conservan su misma magnitud y sus dientes nos dificultan las medidas con precisión cuando aumentamos la sensibilidad más de 10 veces.

Podemos aumentar la sensibilidad hasta unas 40 ve-

ces si utilizamos el amortiguador de las oscilaciones del galvanómetro pero ya vimos que esto nos conduce, caso de forzar mucho el amortiguamiento, a una variación aparente en la altura de onda que necesita un nuevo calibrado en igualdad de condiciones. Por eso nosotros preferimos realizar la medida de la altura de onda ~~con~~ el mando de amortiguamiento en la posición 0 siempre que sea posible.

La temperatura influye en la corriente de difusión de aquí que convenga realizar todas las medidas en termosta to a 25.0°C que es la temperatura que se toma como tipo en los trabajos polarográficos. Caso de no poder disponer de él por cualquier motivo se pueden comparar alturas de onda obtenidas a distintas temperaturas comprendidas entre 15 y 25°C aumentando en 1.6 % la altura de onda por cada grado de temperatura que aumentemos. Las demás condiciones deben mantenerse iguales (capilar, altura del depósito de mercurio, disolución fondo, etc.).

Teniendo esto último presente la reproducibilidad de los análisis es completa, obteniendo siempre valores que discrepan entre sí ~~en~~ magnitudes que son del orden de la precisión del método en el caso concreto de que se trate.

No será, en general, necesario acudir a este artificio para ampliar la precisión de la medida de alturas de onda pues la obtenida en un único polarograma registrado todo él a la misma sensibilidad galvanométrica da una precisión que es mayor que la necesaria en la determinación de impurezas en plomos para su utilización con fines industriales.

INTERFERENCIAS.- Se han adicionado intencionalmente impurezas de plata, hierro, bismuto, antimonio y estaño (que son las que pueden encontrarse en los plomos del comercio) a partes alicuotas de una muestra de plomo llevada como testigo y los resultados son concordantes dentro del límite de error del método como nos indica el siguiente cuadro 19:

CUADRO N° 19

MUESTRA	Adicionada					Encontrada			
	Ag,	Fe,	Bi,	Sb,	Sn	Cu	Cd	Ni	Sa
T I F	0	0	0	0	0	.0065	.0067	.0066	.0071
T I F-A	+	+	+	0	0	.0068	.0070	.0066	.0069
T I F-B	0	0	+	+	+	.0070	.0071	.0068	.0072
T I F-C	+	+	+	+	+	.0068	.0069	.0072	.0073

En la columna segunda un signo + indica que se ha adicionado la impureza en una concentración aproximada de 0.0010 %. La presencia de estas impurezas no influye en los resultados indicándonos que la presencia en los plomos de algunas o de todas las impurezas citadas no interfieren en la determinación polarográfica de cobre, cadmio, níquel y cinc en plomos.

El manganeso, caso de encontrarse presente, tampoco interferiría porque produce onda posterior a la del cinc y suficientemente separada en la disolución fondo amoniacal para no perturbarse mutuamente. No hemos incluido su análisis.

80

sis, junto con los otros elementos citados, porque ~~como~~ ~~la~~
pureza no se encuentra ~~nunca~~ ~~presente~~ en los plomos comer-
ciales.

CONCLUSIONES DE LA

PART E PRIMERA

CONCLUSIONES DE LA PARTE I

ANÁLISIS POLAROGRAFICO DE IMPUREZAS EN PLOMOS

1ª.- Se propone un procedimiento para la determinación polarográfica simultánea de impurezas sobre, cadmio, níquel y cinc en plomos que presenta ventajas de rapidez, precisión o sensibilidad sobre los métodos colorimétricos y espectrográficos utilizados para este mismo fin.

2ª.- La eliminación del exceso de plomo que interferiría el análisis polarográfico de las impurezas citadas se lleva a cabo por vía electrolítica, depositando el plomo en un ánodo de platino al estado de peróxido.

Los otros métodos polarográficos propuestos hasta ahora eliminaban el enorme exceso de plomo precipitándolo como sulfato de plomo con lo que se producían pérdidas por adsorción.

3ª.- Para el análisis polarográfico utilizamos una disolución fondo amónico-amoniacal que presenta la ventaja de que en ella no producen onda la plata, el hierro, bismuto, antimonio y estaño por lo que estos elementos no interfieren.

La relación entre la altura de onda y la concentración en esta disolución fondo es lineal para todos los elementos estudiados.

Con esta disolución fondo se experimenta que la reducción del cobre (dos ondas) y del cadmio procede de modo reversible en el electrodo de gotas de mercurio; no ocurre así con el níquel, cobalto y cinc cuya reducción se realiza irreversiblemente, como se comprueba en la representación gráfica de la ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ. No obstante — desde el punto de vista analítico, todas las ondas están — bien desarrolladas y son igualmente aptas para fines cuali y cuantitativos.

4ª.— En esta disolución fondo el cobalto y cinc, caso de encontrarse presentes simultáneamente, dan una única — onda que nos imposibilita discriminar su proporción relativa. Utilizando una disolución fondo de oxalato amónico desaparece la onda de cobalto (así como la del níquel) debido a la formación de un complejo muy estable lo que nos permite determinar esta impureza por diferencia.

El manganeso sigue dando onda en esta disolución — fondo, en contra de lo afirmado por PRAJZLER, aunque su potencial de semionda es mucho más negativo que el del cinc y no nos produce interferencia ninguna en la determinación de este metal.

La onda polarográfica del cinc en disolución fondo de oxalato es menos apta para fines cuantitativos que la anterior.

La eliminación del cobalto al estado de hidróxido — (junto con el níquel) produce pérdidas de cinc por adsor—ción y si no se separa previamente al trazado del polarogra

ma este hidróxido insoluble constituye un obstáculo mecánico para el goteo regular del mercurio obteniéndose polarogramas anormales.

En los métodos polarográficos propuestos con anterioridad se da siempre la suma de porcentajes del cobalto más cinc.

5ª.- La sensibilidad máxima alcanzada siguiendo la marcha analítica propuesta alcanza a unos porcentajes de

0.00011 % para el cobre

0.00018 % para el cadmio

0.00010 % para el níquel y el cobalto

y 0.000094 % para el cinc.

Esta sensibilidad la podemos aumentar si tomamos muestras de plomos mayores para su análisis. Esto no es preciso porque los valores mencionados son unas diez veces menores de los requeridos para las aplicaciones actuales de los plomos.

La precisión que se consigue con el método en la determinación de una única impureza es del orden del 2 %. Si hay varias impurezas ^{presentes} simultáneamente la precisión viene limitada por la alcanzada en la medida de la altura de onda correspondiente; ondas de diez divisiones nos dan una precisión de 5 al 7 %.

En el caso de la presencia simultánea de cobalto y cinc los errores en sus porcentajes relativos pueden variar hasta en un 14 %.

P A R T E II

**ANALISIS POLAROGRAFICO DE LOS
MICRONUTRIENTES COBRE Y CINC
EN PLANTAS**

P A R T E S E G U N D A

ANALISIS POLAROGRAFICO DE LOS MICRONUTRIENTES COBRE Y CINC EN PLANTAS

C A P I T U L O I

IMPORTANCIA BIOQUIMICA DEL COBRE Y CINC

El análisis químico de tejidos vegetales ha permitido caracterizar multitud de elementos químicos que entran en su constitución.

No obstante su elevado número en la actualidad (86) se consideran como esenciales únicamente, aparte del hidrógeno, oxígeno y carbono, trece elementos divididos en dos grupos según la proporción en que entran a formar parte de los tejidos.

Seis de ellos llamados principales -nitrógeno, -fósforo, calcio, magnesio, potasio y azufre-. Otros siete llamados pligoelementos o elementos traza -hierro, boro, molibdeno, manganeso, cobre, cinc y cloro.

La determinación de estos últimos micronutrientes ha alcanzado gran importancia en la actualidad pues siendo indispensables para completar el total crecimiento de la planta y su ciclo evolutivo, y no pudiendo ser sustituidos en sus funciones por ningún otro, su carencia por bajo de cierto nivel acarrea perturbaciones de consideración a la vida de los vegetales.

La importancia del cobre en la nutrición de las plantas ha recibido una creciente atención en estos últimos años, como asimismo la del cinc, lo que ha producido paralelamente un estudio más profundo y una mejora en los métodos de determinación analítica de estos cationes que presenta alguna dificultad en las cantidades tan exiguas en que existen en las plantas.

Bien es verdad que los primeros trabajos acerca del beneficioso efecto del cobre en el crecimiento de las plantas data de tan antiguo como finales del siglo pasado y principios de éste (87) pero los primeros ensayos para probar que el cobre es un elemento esencial no dieron los resultados apatecidos debido, sin duda, a que ~~trápan~~ de este elemento se encuentran presentes como impureza en las sales usadas como soluciones nutritivas a relativamente altas concentraciones como asimismo en el agua destilada. Sobre todo ~~en~~ ésta procedía de alambiques de cobre. Con sales purificadas y agua redestilada en vidrio Pyrex, SOMMER (88) demostró en 1931 que el cobre es un elemento esencial para la vida de las plantas y desde entonces un considerable número de trabajos han confirmado este aserto (89).

La atención acerca de este elemento se ha incrementado en años recientes debido a la comprobación de la presencia del cobre en el grupo prostético de algunas proteínas que actúan como enzimas de oxidación, como las oxidasas polifenólicas (tirosinasa) y del ácido ascórbico oxidasa (en las primeras junto con el ~~manganeso~~) (90).

El principal ~~síntoma~~ de ~~deficiencia~~ del cobre en las plantas verdes se aprecia en una ~~negresia~~ de las hojas e interrupción del crecimiento (91).

La distribución del cobre en las plantas muestra una mayor ~~acumulación~~ en las hojas respecto a la raíz y tallo y su carencia puede ser combatida con eficacia por tratamientos con fertilizantes adecuados.

El valor del cinc como elemento nutritivo de las plantas, así como sus efectos tóxicos, no son tampoco ~~des~~ cubrimientos nuevos aunque el uso del cinc en nutrición ~~date~~ de 1931 (92). Los síntomas, hoy considerados como de deficiencia del cinc, eran ya conocidos antes de investigar se sus causas; de las primeras referencias del valor del cinc como nutriente las encontramos en la literatura del *Aspergillus* en 1900 (92).

JAVILLIER, que comenzó sus trabajos en 1907, ya preconizó el uso del cinc como "abono catalítico" (93) y, algo después, MAZE (94) también llegó a la conclusión de ~~que~~ el cinc era necesario para el crecimiento del maíz; pero tanto este trabajo como el anterior no fueron muy ~~aceptados~~.

Hasta los trabajos posteriores de SOMMER y LIPMAN (95) y SOMMER (96) no fué admitido, de un modo general, el cinc como elemento ~~esencial~~ en la nutrición de las plantas.

En 1940 KEILIN y MANN (97) encontraron que el cinc es uno de los elementos que constituyen el enzima anhídrido carbónico y este hallazgo dió un gran ímpetu al estudio

de este metal en materiales biológicos (98), así como la confirmación de la influencia de este catión como protector de las auxinas frente a la acción oxidante destructora de la luz.

La identificación de síntomas de deficiencia de cinc en plantas (91) y su mejora con el tratamiento de este catión está comprobada hasta la saciedad (92). En España se han encontrado estos síntomas en naranjos de Valencia y Castellón que respondieron positivamente al rociado con sulfato de cinc (99); de aquí la importancia práctica que presenta su estudio, para iniciar el cual hay que comenzar por disponer de un método analítico adecuado.

C A P I T U L O I I

DISCUSION GENERAL DE LOS PRINCIPALES METODOS ANALITICOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACION DE COBRE Y CINC EN MATERIA LES BIOLOGICOS

Vista la importancia biológica del cobre y cinc - nada tiene de extraño el que se hayan multiplicado los - métodos analíticos de determinación de estos cationes.

Un estudio crítico de los más importantes encontrados en la bibliografía es condición imprescindible para su uso racional o bien para poder introducir mejoras - en ellos adaptándolos a nuestras particulares necesidades.

El cobre se encuentra en las plantas en una proporción que oscila entre 1 y 20 miligramos por kilogramo de materia seca (1 y 20 partes por millón) y en cinc en una proporción un poco mayor que suele variar de 5 a 80 mg. por Kg. de materia seca (5 a 80 p.p.m.) siendo lo más frecuente encontrar cantidades por debajo de 20 - 25 p.p.m. (100). Esto hace que el análisis tanto del cobre - como del cinc en plantas caiga por completo dentro del dominio del análisis de trazas si llamamos así a los elementos que se encuentran en una proporción relativa menor de 0.01 % (<100 p.p.m.) como es usual en la literatura (101)

A. DETERMINACION DEL COBRE EN PLANTAS

1. PROCEDIMIENTOS CLASICOS. La determinación del cobre en plantas fué abordada en un principio por los métodos quí-

micos clásicos que requieren una muestra inicial de gran tamaño y posterior separación de este elemento como sulfuro o bien separación del calcio, etc., con hidróxido amónico que dan resultados poco satisfactorios. Aunque algunos autores (102) dicen haber usado el método de precipitación como sulfuro con éxito, GREENLEAF (103) que ha hecho recientemente un estudio detallado de esta separación, recomienda hacer la precipitación del sulfuro de cobre a un pH 2 y usar unos 5 mg. de plomo como colector. Además el precipitado de sulfuro de cobre debe tenerse una noche en digestión antes de su lavado lo que hace que este método de separación sea poco usado, aparte de ser tedioso, - por la introducción de un elemento como el plomo que puede producir posteriores interferencias. Si usamos como colectores cadmio o estaño, la precipitación no es cuantitativa.

Para la separación previa de vestigios de este metal se ha utilizado también el depósito electrolítico - (104, 105). El metal depositado se determina gravimétricamente o volumétricamente, pudiéndose determinar por este método hasta 0.1 mg. de cobre y, aunque SANDELL (106), no encuentra razón por la cual el peso de la muestra no pueda ser reducido grandemente y la cantidad de metal depositada determinada por colorimetría, es indudable que esto no nos conduce al resultado apetecido porque son precisamente los últimos vestigios de metal los más difíciles de depositar en electroanálisis de un modo cuantitativo lo - que requiere una técnica bastante complicada (107) o el -

uso de colectores con los inconvenientes ya mencionados - (103).

El gran avance en la determinación de este metal fué la introducción de la difenilditioicarbazona o, más sencillamente ditizona, por FISCHER y LEOPOLDI (108).

El cobre se puede extraer por una disolución de ditizona en tetracloruro de carbono de una acidez hasta de pH 7.

Sin embargo el equilibrio entre la fase acuosa y de tetracloruro se establece más rápidamente y puede extraerse por tanto el cobre con más facilidad a un pH 3. Este método nos permite una separación cuantitativa del cobre de otros constituyentes de las plantas, pero no es específica porque en disolución ácida la ditizona extrae también otros metales como el bismuto, cinc, cobalto, níquel, plomo, etc., más o menos cuantitativamente. La regulación cuidadosa del pH disminuye el número de interferencias pero no las elimina.

La destrucción del ditizonato de cobre II y del exceso de ditizona en los extractos, que debe de preceder a la determinación del cobre, se puede realizar evaporando a sequedad el disolvente orgánico y calentando el residuo con una mezcla de ácido sulfúrico y perclórico hasta que obtengamos una disolución incolora. (109).

2. METODOS COLORIMETRICOS DE DETERMINACION DE COBRE EN PLANTAS. Entre los métodos de determinación del cobre los colorimétricos ocupan un lugar destacado. Hoy en día hay innumerables compuestos orgánicos que dan coloraciones —

91
muy sensibles y se encuentran en la bibliografía numerosas métodos descritos.

La misma ditizona es uno de los más sensibles pero ya dijimos que presenta interferencias. El dietilditio carbamato sódico es también un reactivo muy usado en la determinación del cobre desde su introducción por DELEPI-NE (110) y CALLAN y HENDERSON (111) y puede ser aplicado asimismo en presencia de pequeñas cantidades de hierro, pero por otro lado el manganeso, níquel y el cobalto interfieren en este método.

El método de la ditizona presenta la ventaja de que se realiza en disolución ácida y nos evitamos las complicaciones inherentes a la precipitación de fosfatos o sulfatos de calcio, etc., que pueden ocurrir en el método del carbamato.

El método colorimétrico que parece presentar más ventajas es el de SILVESTER y LAMPITT (109) en el que, — después de haber extraído el cobre como ditizonato, realizan una segunda extracción con alcohol amílico del complejo fuertemente coloreado que se forma con el dietilditio carbamato. De los metales total o parcialmente extraíbles con ditizona a un pH 3, el único que da coloración posterior con el carbamato es el bismuto, que casi nunca está en cantidades detectables en las plantas. También ha sido usada con éxito la cuproina (2,2' - biquinolína) propuesta por HOSTE (112) en la determinación espectrofotométrica de trazas de cobre en vegetales (103) que presenta la ventaja de ser más específica.

3. METODOS ESPECTROQUIMICOS DE DETERMINACION DE COBRE EN

PLANTAS.- La determinación espectroquímica del cobre es muy sensible, puesto que el cobre es uno de los elementos más fácilmente excitados en el arco eléctrico (114). Los métodos de llama son asimismo sensibles para este elemento (115). Las líneas se reconocen con claridad cuando se encuentra presente en cantidades menores de un parte por millón. A un contenido en las cenizas de 1% le corresponde una sensibilidad mayor de 0.1 parte de cobre en un millón, de tejido vegetal.

4. METODOS POLAROGRAFICOS.- El uso del electrodo de gotas de mercurio en el análisis del cobre ha recibido gran atención por su rapidez y sensibilidad (116) así como el permitirnos su determinación simultánea con otros elementos. Las primeras investigaciones acerca de su aplicación a plantas no incluían los límites de apreciación o las interferencias (117, 118). En 1938 STOUT (119) sugiere un procedimiento para la determinación polarográfica del cobre en plantas y, poco después, REED y CUMMINGS (120) proponen un método en el que la interferencia del hierro es eliminada adicionando un exceso de hidróxido amónico. El autor no utiliza la disolución fondo de STOUT (ácido tartárico y acetato amónico) porque, dice, que da una onda no

muy perfecta y lo mismo le pasa a la "Solución A" de HANSEN (121) a base de nitrato sódico. Obtiene mejores resultados con la "soln. C" del mismo autor (hidróxido y cloruro amónico) pero al pasar corriente de nitrógeno para eliminar la interferencia del oxígeno se forma mucha espuma debido a las propiedades tensio-activas de la metil-celulosa (TYLOSE, S) que utiliza para eliminar los máximos. El autor soslaya este incon-

veniente adicionando alcohol cáprico (122) pero a pesar - de todo esta disolución fondo da unos polarogramas poco - satisfactorios para concentraciones menores de 4 microgr^a mos por ml. por lo que utiliza una disolución de citrato sódico obtenida mezclando cantidades iguales de hidróxido sódico 0.5 M y ácido cítrico de la misma molaridad. Los - máximos los elimina con fuchsina ácida. Da unos límites - de sensibilidad, para 1 g. de planta, entre 2 y 2×10^3 p.p.m.

También usa el método polarográfico para determi- nar cobre (y otros elementos) en alfalfa ZÁK (123) y MA- LYNGA (124) utiliza una disolución fondo cítrica para la determinación de este elemento en patatas y otros materiales biológicos.

B. DETERMINACION DEL CINCO EN PLANTAS

1. PROCEDIMIENTOS CLASICOS.- Entre los métodos usados pa- ra la determinación del cinc en plantas tenemos en primer lugar los químicos clásicos que, debido a la pequeña can- tidad en que se encuentra presente, requieren, por su po- ca sensibilidad, muestras de gran tamaño e innumerables - manipulaciones. El método de extracción con ditizona ya - vimos que carece de especificidad para estos fines puesto que más de una docena de otros cationes forman complejos en las condiciones favorables para la extracción del cinc. Esto nos obliga, para poder determinarle, a una doble ex- tracción y posterior transformación del ditizonato de --

cinc en sulfato por digestión ácida. El cinc puede entonces ser determinado volumétricamente.

2. METODOS COLORIMETRICOS DE DETERMINACION DE CINCO EN PLANTAS.- Los métodos colorimétricos parecen más prometedores y así el de COWLING Y MILLER (125) permite la valoración de 5 a 30 microgramos de cinc. Se hace una separación previa de los cationes extrayéndolos con ditizona de una disolución de las cenizas de las plantas, seguida de una separación del cinc y otros metales del cobre por agitación con ácido clorhídrico 0.02 N y nueva extracción del cinc con ditizona en presencia de dietilditiocarbamato sódico que forma complejos más estables que la ditizona con todos los cationes excepto el cinc. Se determina entonces la luz transmitida por el ditizonato de cinc en un fotolorímetro con filtro adecuado. Complicando un poco más el método podemos usar un colorímetro ordinario. No obstante este método presenta el inconveniente fundamental de que no extraemos todo el cinc pues en la segunda extracción una pequeña cantidad nos queda en la fase acuosa como carbamato junto con otros cationes.

Anterior es el método turbidimétrico de LOTT (126) del ferrocianuro doble de potasio y cinc coloide, pero — lleva consigo una precipitación del sulfuro de cinc que — le hace bastante tedioso.

3. METODOS ESPECTROQUIMICOS DE DETERMINACION DE CINCO EN PLANTAS.- La ventaja de los métodos espectroquímicos dijimos era, en general, la relativa poca influencia de los —

otros componentes de la muestra y su gran sensibilidad. -- Para el cinc no obstante, la sensibilidad no es muy grande y así vemos que ROGERS y GALL (127) para realizar un estudio comparativo entre estos métodos y los químicos -- tienen que usar, en vez de la línea 3345.0 \AA cerca del ultravioleta, la 2136.6 \AA más sensible pero adsorbible con más facilidad que necesita usar placas fotográficas especiales sensibilizadas a las radiaciones de esta longitud de onda. En estas condiciones el cinc puede determinarse si se encuentra presente en las cenizas en proporción de unas 10 partes por millón. Esto corresponde a una cantidad del orden de 1 miligramo de cinc por kilogramo de planta y da valores concordantes con el método químico para contenidos de 1000 a 50 partes por millón.

Otros autores como VANSELOW y LAURANCE (128) que usan la línea $\text{Zn } 3345.0 \text{ \AA}$ tienen que realizar una concentración previa precipitando el cinc como sulfuro después de adicionar sulfato de cadmio como colector a la disolución clorhídrica de las cenizas. Usa $\text{Cd } 3252.5 \text{ \AA}$ como patrón interno.

En los laboratorios del Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid), se están realizando estudios acerca del análisis espectroquímico de varios elementos en suelos y plantas entre los cuales se encuentra el cinc. Se realiza primero una concentración previa (129) a la determinación y luego se usa una dilución con una sustancia que coadyuve a la excitación de la muestra y evite además

variaciones grandes de composición total de la misma para conseguir una mejor comparación con los patrones (130), pero la sensibilidad conseguida le hace inadecuado en la determinación del cinc en plantas.

4. METODOS POLAROGRAFICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE CINCO EN PLANTAS.- Estas dificultades que presenta la determinación del cinc en plantas tanto colorimétrica como espectrográficamente hace que el método polarográfico adquiriera un mayor valor ^{relativo,} cosa que no nos ocurría con el cobre, por sus evidentes ventajas frente a los demás, a los que va desplazando paulatinamente en todos los laboratorios de investigación donde se precise la determinación de este elemento.

El primer trabajo que encontramos en la bibliografía es el de STOUT y colaboradores (119) que calcinan 1 ó 2 gramos de planta por debajo de 500°C. Digieren las cenizas con ácido clorhídrico normal, se trasladan con 100 ml. de agua a un tubo de bromo de 250 ml. donde se agitan con 5 ml. de citrato amónico 1N. La disolución se alcaliniza ligeramente con hidróxido amónico y agita con 10 ml. de una disolución clorofórmica de ditizona (1 a 3 mg. de difeniltiocarbazona por 100 ml. de cloroformo). El cinc, níquel, cadmio, cobre, cobalto, etc., entran en la capa de cloroformo como ditizonatos complejos y el hierro, manganeso, magnesio y metales alcalinos quedan en la fase acuosa. La fase clorofórmica se extrae y agita con 10 ml. de ácido clorhídrico que pasa el cinc, plomo y cadmio a la fase acuosa. Para asegurar la completa recuperación del cinc se

repite la extracción con ácido clorhídrico. Los extractos clorhídricos se evaporan a sequedad y se disuelve el residuo en una disolución fondo 0.1 N en acetato amónico y -- 0.025 N en tiocianato potásico en la cual el cinc da onda polarográfica no interferida por los otros metales como el plomo, cadmio y níquel pues sus ondas están perfectamente separadas a las concentraciones relativas en que se encuentran en las plantas.

REED y CUMMINGS (131) soslayan las extracciones con ditizona eliminando la interferencia del hierro precipitándole con amoníaco.

De 0.5 a 2.0 g. de planta se calcinan por debajo de 450°C, se tratan las cenizas con 2 ml. de ácido clorhídrico concentrado y se evapora a sequedad. El residuo se vuelve a tratar con 2 ml. de ácido clorhídrico 1 N, se diluye a 20 ml. y ajusta la acidez con amoníaco diluido hasta un pH de 4 ó 5 (comprobado con electrodo de vidrio) para precipitar el hierro y aluminio. Se filtra y el filtrado se evapora a sequedad en baño María. El residuo se disuelve en 25 ml. de disolución fondo 0.1 N en acetato amónico y 0.025 N en tiocianato potásico amortiguada con ácido acético a un pH de 4.5 y se polarografía. Este procedimiento es aplicable a muestras de plantas sin que interfiera ninguno de los elementos presentes en ellas aunque se encuentren en cantidades que excedan de su concentración normal. Dicen los autores que únicamente interfiere el cobalto.

WALKLEY (132) describe un método parecido al de --

STOUT y colaboradores (119) pero sustituyendo la calcinación de la planta por una digestión para destruir la materia orgánica con una mezcla de ácido nítrico, perclórico y sulfúrico.

Posteriormente JOHNSTON y BUCKMASTER (133) hacen la determinación del cinc en plantas eliminando los elementos que interfieren, principalmente el hierro, ajustando el extracto ácido de las cenizas a un pH de 4.5 con acetato sódico. Los resultados de este método (en esencia el mismo de REED y CUMMINGS ya citado (131)) dicen que concuerdan con los obtenidos por los métodos que extraen el cinc con ditizona dentro de un error del orden del 2 %.

WEITZEL y FRETZDORFF (134) describen un método que es una ligera modificación del de la ditizona con el que se pueden determinar cantidades hasta de 1 μ g. Se digiere la muestra con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno o ácido nítrico. Usa disolución fondo de tartrato.

En todos los métodos hasta ahora citados la determinación de la altura de onda del cinc está sujeta a interferencia de otros iones. La utilización de la onda del cincato (135) y el prevenir la coprecipitación del cincato (136) por adición del versenato sódico (sal tetrasódica del ácido etilenodiaminotetracético) constituyen los fundamentos del método de HINSVARK y colaboradores (137) para la determinación polarográfica del cinc en plantas que presenta el inconveniente de que el cincato se reduce a un potencial tan negativo que tiende a fusionarse su onda con la del sodio de la disolución fondo. Por otro lado la altu

ra de onda disminuye con la adición del versenato con la consiguiente disminución de la sensibilidad.

C. METODOS POLAROGRAFICOS PARA LA DETERMINACION SIMULTANEA DEL COBRE Y CINC EN PLANTAS

Desde luego como ya dijimos una de las ventajas — del análisis polarográfico es el poder realizar la determinación simultánea de dos o más elementos en un sólo polarograma. Así ZÁK (123) nos prueba la utilización del polarógrafo en la determinación del manganeso, cobre, cinc y antimonio en muestras de alfalfa calcinada, que se evaporan con ácido clorhídrico para eliminar la sílice y el residuo se disuelve en disolución fondo de cloruro de litio, se filtra y se polarografía. En esta disolución neutra algo de hierro y aluminio se hidrolizan y los hidróxidos adsorben cinc y manganeso que es la mayor desventaja de este método.

MENZEL y JACKSON (139) realizan la determinación simultánea de cobre y cinc en plantas en la misma disolución.

1 a 2 g. de tejido se digieren con ácido nítrico — primero y luego con la mezcla de nítrico, perclórico y sulfúrico. El residuo de la digestión se disuelve con 10 ml. de agua, se ajusta su pH entre 9 y 10 con citrato amónico (al que se adiciona ácido clorhídrico o amoníaco hasta que

vire el azul de timol) y en un embudo de decantación se extrae con ditizona y tetracloruro de carbono.

Se destruye la ditizona con la mezcla ácida ternaria, calentando hasta eliminar los últimos restos de ácido sulfúrico y, después de dejarlo enfriar a la temperatura ambiente, se adicionan 5 ml. de la disolución fondo (2.1 g. de sulfito sódico anhidro disueltos en 66 ml. de hidróxido amónico 0.1 N), 1 gota de gelatina al 0.1 % y se polarografía.

Dicen los ~~autores~~ que el antimonio, cobalto o níquel no interfieren. La onda del níquel está bien separada de las del cobre y cinc pero es difícil ~~su~~ determinación cuantitativa con menor error del ~~1%~~ % debido a que se encuentra en las plantas a concentraciones menores que el cobre. El antimonio y el cobalto no dan onda, aunque un poco después, en el mismo trabajo, los autores rectifican y dicen que experimentos posteriores muestran que el cobalto se extrae y da onda coincidente con la del cinc en el procedimiento anterior. Nosotros hemos comprobado este extremo; el cobalto y el cinc no pueden distinguirse en esa disolución fondo. La corriente de difusión por unidad de concentración (i_d/c) para el cobalto en la disolución fondo - sulfito amoniacal es de $3.63 \mu A / mmol$ lo que les produce unos errores del orden de 7.5 % en la corriente de difusión debida a $40 \mu g.$ de cinc cuando adicionan $4.9 \mu g.$ de cobalto. Justifican su método, no obstante, indicando que, según BEESON (140) el contenido en cobalto de los tejidos de las plantas raramente excede de 1 p.p.m. comparado con

20 a 40 p.p.m. en cinc y, por consiguiente, su influencia en la determinación de este último pocas veces excede del 2 % y puede despreciarse excepto en plantas que tengan un bajo contenido en cinc.

Recientemente, y después de indicar que el método polarográfico es el más preciso y, posiblemente, el único exacto para determinar cinc en plantas JONES (141) hace una crítica de los métodos ya citados y dice que son satisfactorios siempre que la concentración de cobalto sea mucho menor que la de cinc en las muestras.

El autor determina simultáneamente Cu y Zn en uno o dos gramos de planta desecada en estufa y digeridos con mezcla de ácido nítrico, perclórico y sulfúrico. Elimina la sílice por centrifugación. Adiciona 10 ml. de disolución de citrato amónico, III gotas de azul de timol e hidróxido amónico hasta que vire a azul el indicador (pH=9.8 a 10.0). Se pasa a embudo de decantación y extrae con disolución clorofórmica de ditizona hasta agotar y al final se lava dos veces con cloroformo puro.

Los extractos se reúnen en tubo de ensayo, se destila el cloroformo y descomponen los ditizonatos con VII gotas de ácido sulfúrico, XX de ácido nítrico y II de ácido perclórico. El residuo claro se traspasa a un vaso y — evapora eliminando las últimas trazas de ácido sulfúrico — pues de otro modo la onda del hidrógeno empieza demasiado pronto en el polarograma y perturba la onda del cinc. Disuelve el residuo en disolución fondo 0.1 N de ftalato ácido

do de potasio y polarografía después de eliminar el oxígeno disuelto con corriente de nitrógeno purificado por dos frascos lavadores con sulfato de vanadilo reducido por hidrógeno nascente tal como recomiendan MEITES y MEITES (142)

Si la contracción de cobalto es suficientemente alta para interferir la polarografía del cinc JONES (141) - hace uso para eliminar esta interferencia de que el complejo formado por el cobalto con la dimetilglioxima es insoluble en cloroformo, así que, después de ajustar el pH a 10, adiciona 5 ml. de disolución de dimetilglioxima al 1 % en etanol y deja reposar cinco minutos antes de adicionar ditizona. La extracción, descomposición de los ditizonatos y polarografía se hace como anteriormente.

WÄHLIN (143) hace uso de una de las características más favorables de la polarografía (aparte de su rapidez y sensibilidad) y determina ~~simultáneamente~~ cobre, cadmio, níquel y cinc en la misma muestra de celulosa o carboximetilcelulosa después de digerida con la mezcla ternaria de ácidos. Usa una disolución fondo de piridina para evitar la influencia del hierro pero en este fondo el cinc y el cobalto dan una única onda coincidente.

Este inconveniente de la interferencia del cobalto hace que MARTIN (144) vuelva a trabajar sobre el tema solucionándole con una extracción conjunta basada en el uso del dietilditioicarbamato y di-2-naftiltioicarbazona (análoga a la difenilditioicarbazona), ya utilizada por CHOLAK etc. (145) para estos fines.

El complejo de la di-2-naftiltiocarbazona con el cinc se forma con preferencia al del dietilditioicarbamato y es inestable en ácidos diluidos; el cinc se traslada por completo a la capa acuosa.

Los complejos de Co y Cu se forman preferentemente con el dietilditioicarbamato y no con la di-2-naftiltiocarbazona.

Los complejos de Co y Cu con el dietilditioicarbamato (pero no los de la di-2-naftiltiocarbazona) son estables en ácidos diluidos.

Basándose en estas propiedades propone un método en el que realiza la separación previa a su determinación polarográfica del cinc tanto del cobre como del cobalto.

Aclara en su trabajo que la síntesis de la di-2-naftiltiocarbazona es bastante larga (146) y que el producto comercial es muy impuro lo que obliga a purificarla y valorarla espectrofotométricamente para estar seguros de que adicionan dicho reactivo en cantidad suficiente.

El mismo JONES publica recientemente (147) otro trabajo acerca de la determinación polarográfica del cinc y manganeso en plantas y tejidos animales. Aprovechando que la concentración del cinc es aproximadamente igual a la del manganeso en muchos productos naturales y que sus ondas están bastante separadas en disolución fondo cloruro de litio realiza la determinación simultánea de ambos. El método nos recuerda el de ZAK (123) pero elimina las desventajas de adsorción del cinc y manganeso por los hidróxi-

dos de hierro y aluminio eliminando previamente el hierro y el cobre con cupferrón (nitrosofenilhidroxilamina (148)) en disolución clorofórmica y extracción posterior del cinc y manganeso con dietilditioicarbamato sódico a pH 5.5 que no extrae el aluminio.

La digestión de la muestra la hace con la mezcla ternaria de ácidos y separa luego la sílice por centrifugación. Después de extraídos se evapora la fase clorofórmica y descomponen los carbamatos en tubo de ensayo con VIII gotas de ácido sulfúrico concentrado y X gotas de ácido nítrico y luego evapora a sequedad en vaso hasta eliminación completa del ácido sulfúrico pues el ión hidrógeno perturba la determinación del manganeso. El residuo se extrae con una disolución de cloruro de litio, se elimina el oxígeno y polarografía con ánodo interno.

Los potenciales de semionda del cinc y manganeso en este fondo son de -1.0 V y -1.5 voltios respectivamente. El autor no lo menciona pero debemos recordar que el cobalto en esta disolución fondo da una onda con un potencial de semionda de -1.2 voltios respecto al electrodo de calomelanos saturado (116).

D. NECESIDAD DEL METODO

Si bien es verdad que para el cobre los métodos colorimétricos, espectrográficos y polarográficos existentes

dan resultados altamente satisfactorios para las exigencias actuales de su determinación en plantas como hemos visto en la discusión del capítulo precedente, no podemos decir lo mismo en el caso del cinc. Por otro lado la determinación colorimétrica de cobre y cinc requiere dos análisis por separado con la consiguiente pérdida de tiempo, material y productos.

El análisis espectroquímico que presenta la ventaja, el igual del polarográfico, de permitir la determinación simultánea de varios elementos, ya vimos no daba resultados satisfactorios en el caso del cinc debido a su poca sensibilidad y la inclusión del cobre en la determinación polarográfica simultánea con el cinc supone una ventaja adicional en nuestro caso particular, puesto que tanto en el Instituto de Edafología del Consejo Superior de Investigaciones Científicas como en los laboratorios de la Cátedra de Química Analítica de la Universidad de Madrid los electrodos corrientemente empleados son fabricados con cobre electrolítico (149) lo que imposibilita la determinación de este metal a no ser cambiando éstos.

Es por esto que el método polarográfico nos ofrece en principio ventajas sobre los anteriores lo que nos ha llevado a realizar un estudio crítico de los métodos polarográficos existentes en la bibliografía para la determinación tanto de cobre como de cinc en plantas. En primer lugar, comprobamos todos los métodos anteriores, encontrando algunas dificultades, lo que nos movió a efectuar algunas

modificaciones, resultado de las cuales constituye el método ^{simultánea} que proponemos para la determinación polarográfica del cobre y cinc en plantas de un modo rápido y con una sensibilidad y exactitud suficiente para el análisis de estos elementos en plantas sin que presente interferencia de — otros elementos que se encuentran presentes en tejidos vegetales aunque éstos se hallen en proporción anormalmente alta.

C A P I T U L O I I I

P A R T E E X P E R I M E N T A L

A. MATERIAL DE LABORATORIO UTILIZADO, REACTIVOS REQUERIDOS Y APARATOS

Podemos repetir aquí todo lo dicho en la primera parte acerca de las precauciones que debemos tener con el material para evitar contaminaciones, recordando que mucho del material de laboratorio (grifos, mecheros, baños de María, etc.) está fabricado con cobre o con latón, así como que el vidrio muchas veces posee cine como uno de sus constituyentes o como impureza de las materias primas.

Nosotros hemos usado vidrio Pyrex con resultados satisfactorios. El Duran de Jena tampoco presenta este inconveniente.

Acerca de los reactivos también hemos mencionado las precauciones a tomar. ~~El~~ describir el procedimiento utilizado haremos observaciones particulares acerca de algunos de ellos.

El aparato utilizado fue el polarógrafo de la casa CAMBRIDGE INSTRUMENT COMPANY, LTD. (LONDRES) de registro fotográfico ya descrito en la primera parte.

Las cubas electrolíticas de 2 ml. de capacidad van introducidas en un termostato regulado a $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ y van provistas de una tubuladura lateral para pasar corriente -

de gas inerte (hidrógeno en nuestro caso) y otra por la — que se introduce el sifón de cloruro potásico de un semi—elemento de calomelanos. Unas veces usamos el saturado respecto al cloruro potásico y otras veces el de cloruro potásico 0.1 n. El valor de este último respecto del primero — es + 0.09 V (116).

El esquema del polarógrafo será descrito al explicar las modificaciones que introducimos en él para obtener automáticamente polarogramas derivados en vez del tipo de onda corrientemente obtenido en polarografía clásica.

B. MINERALIZACION DE LA MUESTRA

Las muestras de plantas (de 0.5 a 2.0g) se secan — en estufa a 105°C durante 48 horas en un pesafiltros, se enfrían en desecador y se pesan. Su mineralización se puede conseguir bien por calcinación o bien por digestión.

1. MINERALIZACION POR VIA SECA.— La muestra ya pesada se — traslada a un crisol de porcelana y se incinera a una temperatura de 450°C durante doce horas (una noche) en horno con regulador para evitar temperaturas más elevadas que — llevarían consigo la fusión del carbonato potásico formado en la incineración que ocluiría partículas carbonosas sin destruir. El residuo, después de frío, se digiere con 1 ó 2 ml. de ácido clorhídrico concentrado y evapora a seque—

dad. Después se disuelve el residuo al baño María en unos 5 ml. de ácido clorhídrico 1N y se traslada con 20 ó 30 ml. de agua a un tubo de bromo de 250 ml. y prosigue el análisis como se recomienda al ~~fin~~ en la marcha analítica propuesta.

2. MINERALIZACION POR VIA HUMEDA.- La muestra, ya pesada, se traslada a un matraz KJELDAHL y se digiere adicionando la mezcla de los ácidos nítrico, perclórico y sulfúrico, - se calienta, etc., tal como describimos en la marcha analítica propuesta.

Siguiendo el mismo método recomendado más abajo y variando únicamente el procedimiento de mineralización hemos analizado varias muestras de hojas. En el cuadro 20 se resumen los resultados obtenidos:

CUADRO N° 20

Resumen de los resultados obtenidos en la determinación polarográfica del cobre y cinc con diferentes procedimientos de mineralización de la muestra

MUESTRA	Cu (p.p.m)		Zn (p.p.m)	
	INCINERACION	DIGESTION	INCINERACION	DIGESTION
J.B. II	43	45	52	50
J.B. IV	5†	5†	17	15
J.B. V	38	40	68	7†
J.B. VII	62	65	32	3†

Los resultados indican partes por millón de cobre o cinc (microgramos por gramo de materia seca) y han sido realizados por triplicado.

Un estudio de ellos nos induce a emplear en lo sucesivo con preferencia la mineralización por vía húmeda o digestión, por el ahorro tan considerable de tiempo que — lleva consigo y por su mayor seguridad ya que en el caso — de incineración muchas veces nos queda, al disolver el residuo con ácido clorhídrico, partículas carbonosas que nos obliga a evaporar de nuevo la disolución clorhídrica, recalcinar el residuo carbonoso durante 2 ó 3 horas y volverlo a disolver en 5 ml. de ácido clorhídrico normal lo que lleva consigo una considerable pérdida de tiempo.

C. ELIMINACION DE LAS INTERFERENCIAS

Una vez mineralizada la muestra para eliminar las interferencias de otros elementos, ya hemos visto que se — puede realizar extrayendo el elemento a determinar, o precipitando, o complejando los elementos que puedan interferir en la determinación polarográfica del cobre y cinc.

1. ELIMINACION DE LAS INTERFERENCIAS POR EXTRACCION DEL COBRE Y CINCO.— Este método tiene la ventaja de que la extracción puede realizarse en condiciones casi específicas escogiendo el compuesto y disolvente adecuado y regulando la —

acidez de la fase acuosa. Esto nos da una pequeña corriente residual ^{de fondo} en la que se aprecian perfectamente las ondas a determinar. Además al no encontrarse presentes fosfatos en la disolución a polarografiar podemos usar un fondo alcalino de amoníaco y eliminar el oxígeno con sulfito sódico.

Basándose en este principio de extracción que lleva inherente una concentración previa simultánea, se encuentra el método de STOUT y colaboradores (119) así como los posteriores (132, 134, 123, 139, 143 y 147), en los que la ditizona separa los elementos a determinar de forma que la única interferencia posible en la polarografía posterior es la presencia del cobalto.

2.- La eliminación de interferencias por precipitación, ajustando el pH entre 4 y 5 con hidróxido amónico presenta la ventaja de su rapidez (131 y 133) pero no elimina más que el hierro y aluminio y, además, presenta el inconveniente de la adsorción de cationes por estos hidróxidos con su pérdida consiguiente.

De todos modos cualquiera que sea el método seguido para eliminar interferencias nos encontramos en los métodos descritos con la coexistencia del cinc y cobalto en la disolución a investigar y hemos comprobado que en las disoluciones fondo porpuestas a base de hidróxido amónico y tiocianato potásico el cinc y el cobalto dan una única onda polarográfica que imposibilita saber la proporción relativa de ambos. El suponer que el contenido en cobalto de

las plantas rara vez excede del 5 % del contenido de cinc no nos es permitido porque es precisamente para observar anomalías en la cantidad de estos elementos por lo que realizamos sus análisis.

Para evitar esta interferencia JONES (141) complica la marcha analítica eliminando antes el cobalto con dimetilglioxima y MARTIN (144) utiliza una doble extracción con el mismo fin.

3. La formación de complejos para eliminar este inconveniente es la elegante solución que presenta HINSVARK y colaboradores (137) y lo realizan con versenato sódico en medio alcalino. El cincato en esta disolución fondo da, a igualdad de concentración, menor altura de onda con la consiguiente pérdida de sensibilidad pero el mayor inconveniente es que el potencial de semionda del cincato se hace tan negativo en esta disolución que tiende a fusionarse con el del sodio dificultando la medida precisa de la altura de onda (150).

En la primera parte de esta tesis se resuelve asimismo el problema con la formación de un complejo del Co II con oxalato con buenos resultados, pero en el caso de muestras biológicas, como su complejidad nos obliga a separar por extracción previa los elementos a determinar, esto disminuye grandemente el número de interferencias posibles, y nos permite ensayar un número más grande de disoluciones fondo para resolver el problema.

4. ELIMINACION DE INTERFERENCIAS POR EXTRACCION Y ELECCION ADECUADA DE DISOLUCION FONDO.- El ^{examen} de la literatura polarográfica y la consideración del comportamiento químico y electroquímico del cinc y cobalto nos ~~condujeron~~ a -- eliminar la precipitación del cobalto o su extracción pues, aunque factibles en el caso de no hallar ~~otra~~ solución mejor al problema, complican en exceso la marcha analítica.

La formación de complejos también fue ensayada con éxito; ya indicó PRAJZLER (151) que pequeñas cantidades de cinc pueden determinarse en presencia de níquel, cobalto y manganeso usando una disolución fondo de oxalato amónico casi saturada. Los oxalatos complejos de níquel, cobalto y manganeso son tan estables que no se aprecia su onda antes del depósito del ión amonio de la disolución fondo. El complejo del cinc produce una onda a un potencial de semionda de -1.3 voltios (vs, electrodo de calomelanos con cloruro potásico saturado). Nosotros ya utilizamos esta propiedad en la primera parte, aunque encontramos que el ~~manganeso~~, a la concentración de oxalato que utilizamos, da también ~~on~~da en contra de lo que opina PRAJZLER (151).

Siguiendo esta línea de trabajo tan sencilla como es la elección de disolución fondo adecuada para eliminar interferencias (después de la extracción con disolventes), nos hemos encontrado que, aparte de la ya mencionada de -- oxalato, en la que el cobalto no produce onda alguna, en -- numerosas disoluciones que no forman complejos podemos obtener dos ondas distinguibles en la coexistencia del cinc y cobalto aunque se hallan tan próximas en gran parte de --

ellas que nos es difícil medir con exactitud la altura de onda para la determinación cuantitativa del cinc.

A continuación damos en el cuadro 2† resumidos los valores de los potenciales de semionda del cinc y del cobalto medidos frente al electrodo de calomelanos en cloruro potásico décimo normal.

CUADRO Nº 21

Potenciales de semionda del cinc y cobalto en diferentes disoluciones ~~fondo~~ medidas frente al semielemento - de calomelanos en cloruro potásico 0.1 M (temp. 25°C).

Disolución fondo	- E _f (Voltios)		Diferencia (Voltios)
	Zn	Co	
$C_2O_4(NH_4)_2$ 0.08 M	1.29		
$C_2O_4(NH_4)_2$ 0.20 M	1.50		
Ac ONH ₄ 0.1 M + SCNK 0.025 M	1.09	1.14	onda única
Cl NH ₄ 0.1 M + SCNK 0.02 M + rojo de metilo 2 p.p.m.	1.07	1.14	onda única
SCNK 0.08 M	1.08	1.17	0.09
Cl NH ₄ 0.08 M	1.08	1.26	0.18
Cl Li 0.08 M	1.06	1.21	0.15
Cl Na 0.08 M	1.07	1.25	0.18
Cl K 0.08 M	1.08	1.27	0.19
Cl ₂ Ba 0.05 M	1.08	1.37	0.29
SO ₄ Li ₂ 0.08 M	1.07	1.31	0.24
SO ₄ Na ₂ 0.08 M	1.03	1.30	0.27
NH ₄ OH 0.1 M + SO ₃ Na ₂ (3%)	1.12	1.18	onda única.

Como se observa en el cuadro 2† las disoluciones -
fondo empleadas por STOUT etc. (119), REED y CUMMINGS -
(120), WALKLEY (132) y MENZEL y JACKSON (139) dan potencia
les de semionda ligeramente distinto para el cinc y el co-
balto si estos elementos se encuentran aislados pero cuan-
do ambos se encuentran presentes simultáneamente dan una -
única onda. Y esto nos ocurre aunque estén ambos elementos
en la misma proporción relativa, que es el caso más favora-
ble que se puede presentar para que no se enmascaren ondas
próximas.

Debemos prevenirnos contra el empleo de estas diso-
luciones fondo porque, por ejemplo, tanto el método de -
STOUT y colaboradores como el de WALKLEY y el de MENZEL Y
JACKSON son los que se citan corrientemente en los libros
más usuales de análisis (152, 153, 154 y 155).

Vemos asimismo que en muchas de las disoluciones -
fondo en las que obtenemos ondas separadas para estos dos
elementos, los potenciales de semionda del cinc y cobalto
están bastante próximos (aproximadamente 0.2 voltios) por
lo que el peldaño del cinc se hace difícil de medir con -
exactitud en algunas de ellas.

D. POLAROGRAFIA DERIVADA

Resuelto el problema de la no interferencia del cobalto intentamos aplicar la polarografía derivada con el fin de poder determinar este elemento simultáneamente con el cobre y cinc una vez que es posible obtener ondas separadas para todos ellos sin más que elegir adecuadamente la disolución fondo.

Es sabido que elementos presentes ~~en~~ una misma disolución fondo con potenciales de semionda suficientemente separados para darnos dos ondas necesitan además, como condición imprescindible para su determinación cuantitativa, que la concentración relativa del más noble, que se deposita primero, no sea mucho mayor que la del menos noble pues la corriente de difusión de aquél perturba la formación de la onda del menos noble.

Este es el caso del cinc y del cobalto en plantas pues, según PIPER (156), el cinc da valores del orden de 20 mg. por Kg. de materia seca y el cobalto de 0.2 lo que nos obligaría, para su análisis simultáneo, a un aumento de la sensibilidad después de registrada la onda del cinc, que lleva consigo un aumento de las oscilaciones del galvanómetro que dificultan la medida de la onda del cobalto.

Por este motivo, utilizamos la polarografía derivada para lo cual tuvimos que modificar convenientemente el esquema teórico de nuestro aparato (Fig. 15) en el circuito de continua aprovechando al máximo sus características.

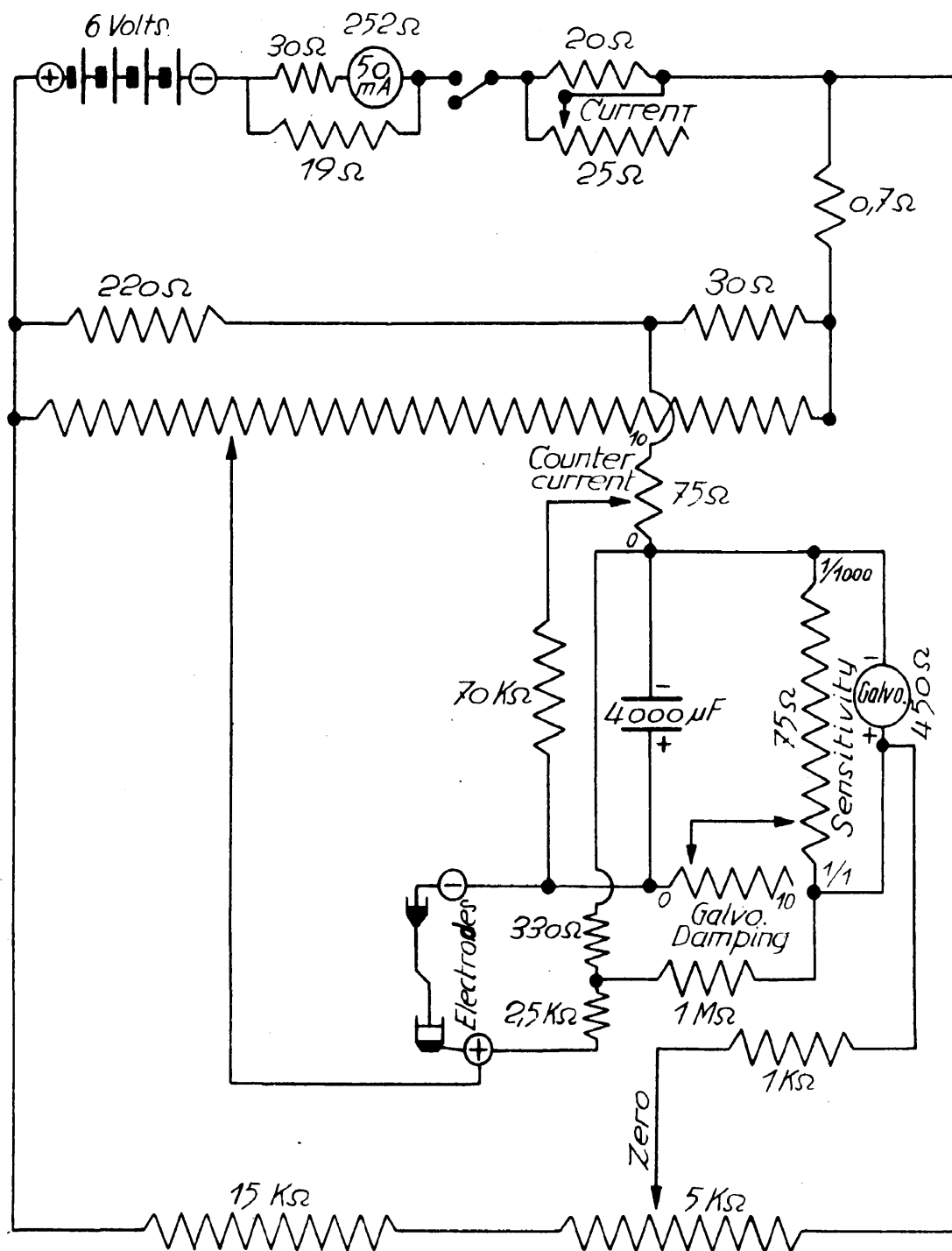
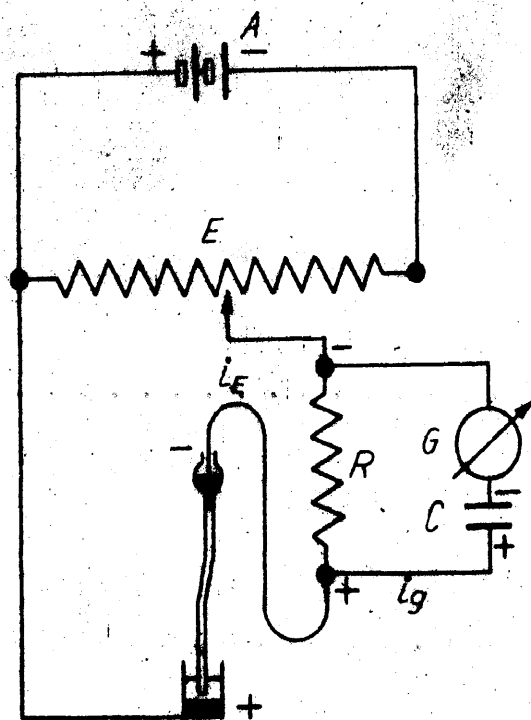


Fig.-15 Esquema del circuito para polarografía ordinaria. POLAROGRAFO CAMBRIDGE INSTRUMENT Co., Ltd. Londres.

Para su transformación prescindimos de los circuitos utilizados por SEMERANO y RICCOBONI (157) para polarografía diferencial y de HENOVSKÝ (158) para obtener la derivada de la curva Tensión-Intensidad de corriente porque suponen el empleo de dos electrodos de gotas de mercurio - que, en la práctica, es muy difícil de conseguir con iguales características y, más difícil aún, lograr que goteen sincrónicamente (159, 160).

Utilizamos el circuito de LÉVÊQUE y ROTH (161) que posee la ventaja de dar polarogramas derivados con un electrodo de gotas único. La teoría de este montaje había sido ya descrita por DELAHAY (162) y el esquema utilizado con anterioridad por VOGEL y ŘÍHA (163), cuyos autores reclaman la paternidad sobre el método de polarografía diferencial con un solo electrodo de gotas.

Nosotros hemos utilizado el esquema de VOGEL y ŘÍHA cuyo fundamento esquemático es bien sencillo (Fig. 16).



A. Acumuladores.

E. Puente de hilo con montaje potenciométrico.

R. Resistencia que sustituye al galvanómetro.

C. Condensadores.

G. Galvanómetro.

Estos dos últimos montados en el circuito en derivación con R.

Fig. 16.- Esquema de VOGEL y RÍHA para polarografía derivada.

Al variar la corriente que atraviesa la cuba polarográfica i_E , varía $i_E R = V$, tensión entre los extremos de la resistencia R colocada en sustitución del galvanómetro empleado en la polarografía ordinaria. En derivación con esta resistencia tenemos un condensador C y el galvanómetro G .

La diferencia de potencial creciente que aplicamos a la cuba polarográfica E es función lineal del tiempo t puesto que el tambor potenciométrico está movido por un motor sincrónico $E = K t$ y por consiguiente $i_E = f(t)$.

Si $V = f(t)$ nos interesa determinar la función $i_g = g(t)$ que atraviesa el galvanómetro cuando V varía.

Llamaremos r a la suma de las resistencias del galvanómetro G y del reostato R . Consideremos que C es un condensador ideal (sin pérdidas).

Si V_0 es la diferencia de potencial en las armaduras del condensador C en el tiempo $t = 0$, aplicando la ley de OHM al circuito derivado tenemos las ecuaciones siguientes:

$$V_0 + \frac{1}{C} \int i dt = V - ri_g \quad \text{si } V > V_0 \quad (1)$$

$$V_0 - \frac{1}{C} \int i dt = V - ri_g \quad \text{si } V < V_0 \quad (2)$$

Resolviendo las ecuaciones (1) y (2) es posible de mostrar que la corriente i_g que atraviesa el galvanómetro está relacionada con la tensión V por la ecuación

$$i_g \approx \pm C \frac{dV}{dt} \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (3)$$

La intensidad viene afectada del signo positivo o negativo según que el condensador se cargue o se descargue.

La relación (3) es rigurosa en el caso de ser V — una función lineal del tiempo. Las condiciones de aplicación se establecen fácilmente derivando (1) y (2) y sustituyendo, en las ecuaciones así obtenidas, las funciones — i y di/dt por sus valores deducidos de la (3). Se comprueba así que (3) es aplicable cuando el valor de la función

$$C \frac{d^2V}{dt^2} \left(1 - e^{-t/RC} \right)$$

es despreciable frente al valor de la función

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dt}$$

La ecuación (3) indica que la intensidad i_g es, en todo momento, proporcional al producto del valor de dos — funciones

$$\frac{dV}{dt} \quad y \quad (1 - e^{-\frac{t}{RC}})$$

No obstante el valor de la función

$$1 - e^{-t/RC}$$

es, en general, muy próximo a la unidad y, para simplificar el razonamiento, examinaremos ahora el caso particular de la fórmula simplificada

$$i_g = \pm C \frac{dV}{dt} \quad (4)$$

Veremos después que los resultados obtenidos con — la fórmula (4) son utilizables en el caso general representado por (3).

Cuando la diferencia de potencial V varía según — $V = f(t)$ la relación (4) nos indica que la intensidad de corriente i_g que atraviesa el galvanómetro es proporcional a la capacidad del condensador C y a la derivada, con respecto al tiempo, de la función $V = f(t)$.

Resulta por tanto que la intensidad i_g pasa por un máximo (o mínimo) cuando la curva V pasa por un punto de — inflexión (Fig. 17).

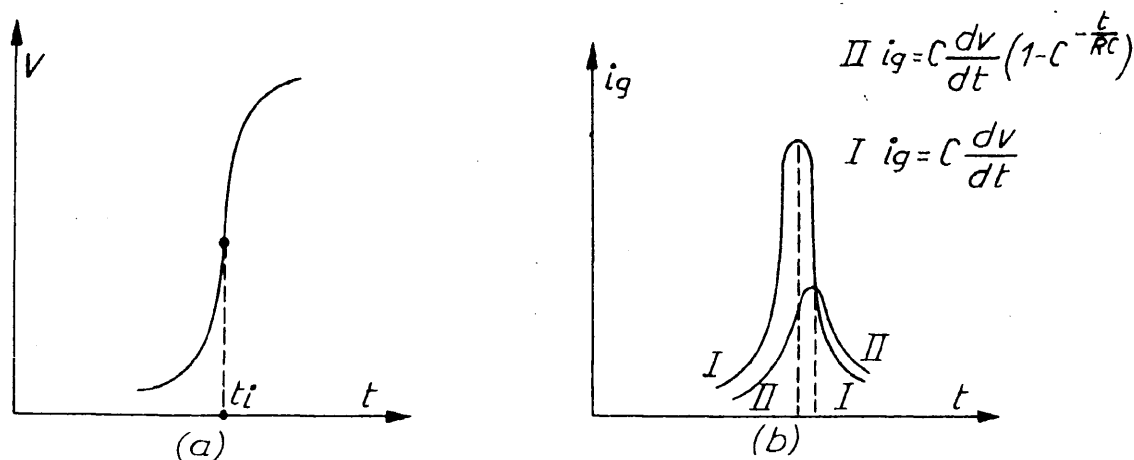


Fig. 17.-- Representación de V e i_g en función de t .

En el caso general (3) en el instante t el valor de la corriente deducida de esta fórmula será más débil — que el valor calculado por la fórmula simplificada y será tanto mayor esta diferencia cuanto más se aparte de la unidad el valor de la función $(1 - e^{-t/RC})$.

Aumentarán, por tanto, las discrepancias al aumentar el valor de la constante de tiempo RC del circuito. La disminución de la corriente i_g debida a la influencia de la resistencia del circuito conduce a un defasado entre — las curvas que representan las variaciones de las funciones (3) y (4) en función del tiempo que están representadas en el diagrama $i_g - t$ (Fig. 17 b.).

Como observamos en la figura la influencia de la resistencia del circuito tiene las siguientes consecuencias:

El punto de inflexión de la curva $V = f(t)$ se determina con un retraso tanto más grande cuanto mayor sea la constante de tiempo RC del circuito.

La intensidad del punto de inflexión no es proporcional a la capacidad del condensador. Podemos predecir -- que es prácticamente inútil, a partir de un cierto valor de la capacidad C , aumentar esta última con el objeto de aumentar la intensidad de la corriente i . El valor de esta capacidad límite es tanto mayor cuanto menor sea la resistencia del circuito.

Prácticamente reduciremos los efectos disminuyendo al mínimo el valor de la constante de tiempo RC del circuito. En estas condiciones las conclusiones formuladas en el estudio de la relación simplificada (4) siguen siendo utilizables.

7. MODIFICACION DEL POLAROGRAFO CAMBRIDGE PARA POLAROGRAFIA DERIVADA. -- Con el fin de utilizar el esquema de VOGEL y RÍHA (163) para obtener la curva derivada automáticamente modificamos el esquema de conexiones del polarógrafo para poder adaptarle a este fin (Fig. 18).

En esencia consistió en dejar fuera de servicio -- los mandos marcados con ZERO y COUNTER CURRENT e intercalar el galvanómetro en derivación con una resistencia para

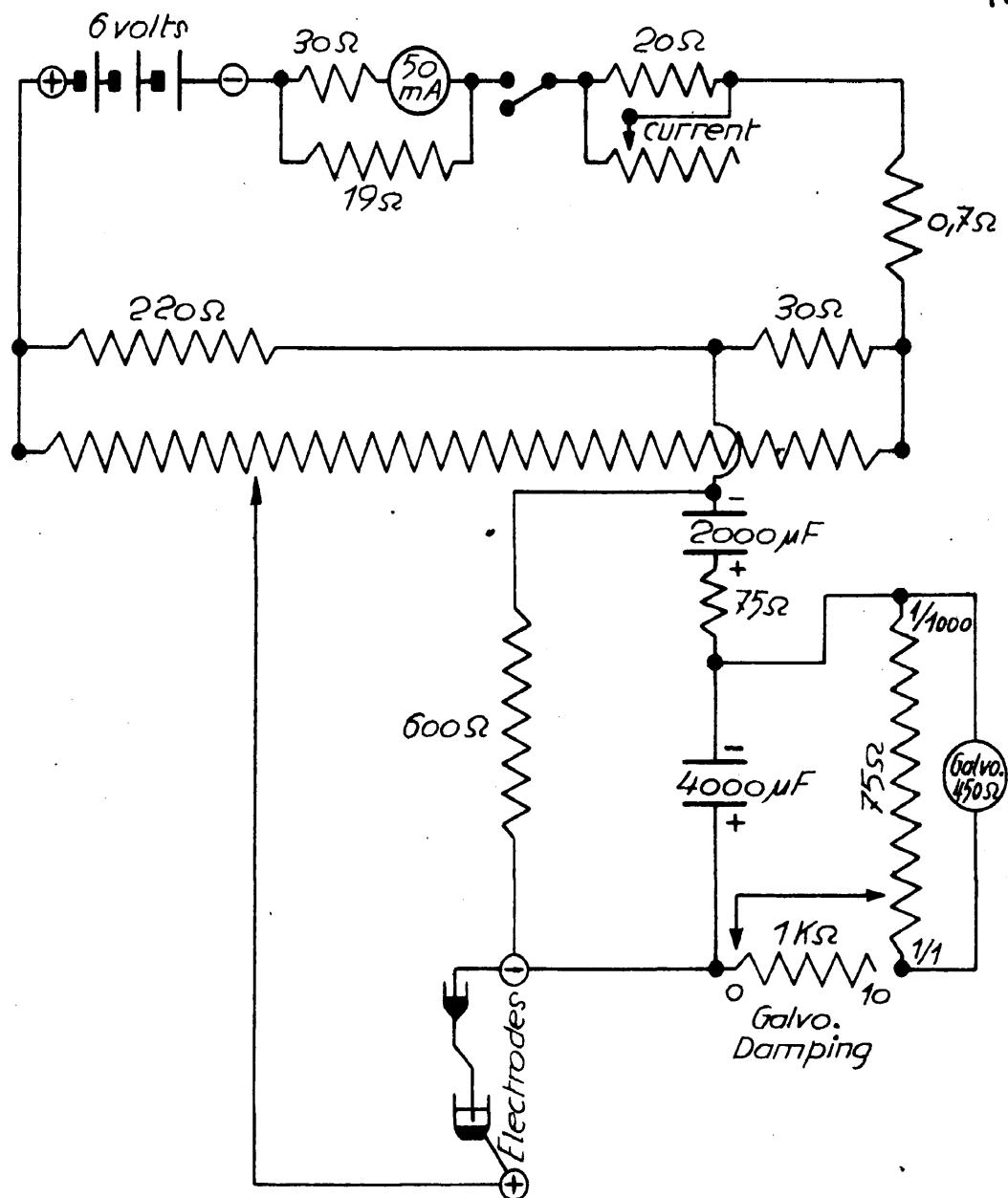


Fig.18 Esquema del circuito para polarografía derivada. POLAROGRAFO CAMBRIDGE INSTRUMENT Co., Ltd. Londres.

medir la corriente de carga de un condensador en serie con el galvanómetro.

El dispositivo ZERO tiene como finalidad colocar la imagen luminosa del galvanómetro en el cero de la escala antes de empezar un polarograma o bien una nueva onda en un mismo polarograma. En el caso de trabajar con polarografía derivada no es necesario porque si tenemos una corriente de difusión constante su derivada es nula y la imagen del galvanómetro estará siempre en cero. El dispositivo de contracorriente tampoco nos es necesario pues sirve para compensar la corriente de carga cuando se trabaja a grandes sensibilidades (a pequeñas, menores de $\frac{1}{2}$, es inapreciable). La variación de la intensidad es función lineal del tiempo y su derivada será una constante cuyo valor, — muy pequeño, lo único que hace es desplazarnos la recta de la disolución fondo unas divisiones cuando trabajamos a sensibilidades muy altas pero esto no perturba en absoluto la medida de las alturas de los máximos en polarografía derivada.

Por otro lado se reemplazó el galvanómetro por una resistencia y en derivación con ella se puso el galvanómetro y, en serie con él, un condensador.

Desde el punto de vista práctico se procuró realizar estos cambios teniendo en cuenta que se pudiera realizar la transformación del esquema de polarografía derivada en el de polarografía clásica y a la inversa del modo más rápido y sencillo.

En las Figs. 19 y 20 viene el esquema de la realización práctica del montaje del polarógrafo usado por nosotros.

A la salida del reostato marcado COUNTER CURRENT - interrumpimos el circuito para intercalar en él un condensador electrolítico de 2000 microfaradios, teniendo cuidado de que la armadura positiva quede del lado de este reostato de 75Ω cuyo otro extremo está en cortocircuito con el polo negativo del galvanómetro (y sus derivaciones para reducir su sensibilidad así como con el negativo del condensador electrolítico de $4000 \mu F$ usado para amortiguar las oscilaciones del mismo).

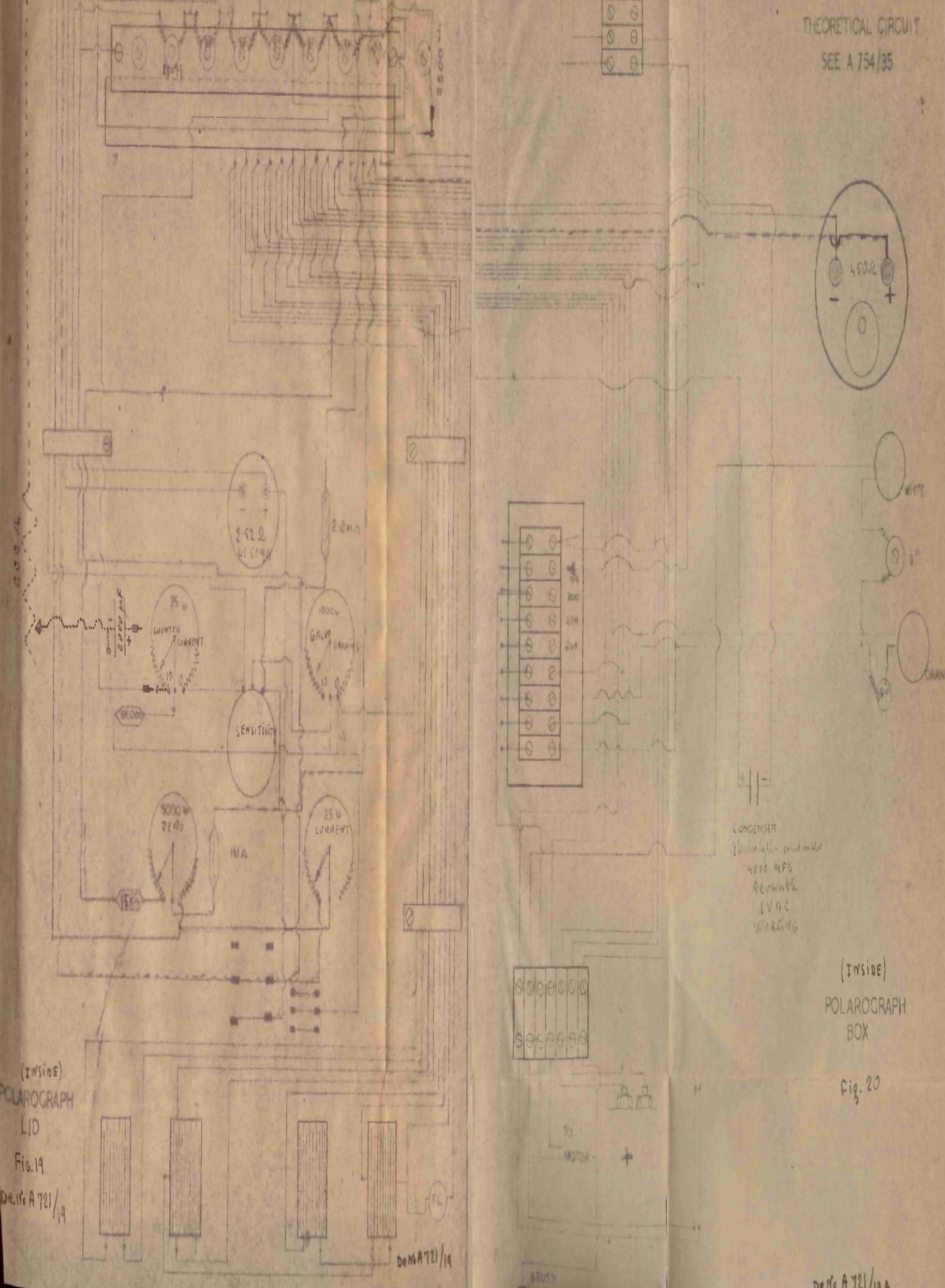
La armadura negativa del condensador de $2000 \mu F$ se unió al polo negativo del montaje potenciométrico que nos suministra la diferencia de potencial de polarización y — con una resistencia R que en nuestro caso era de 600Ω . — El otro extremo de la resistencia se unió con el electrodo negativo (en donde conecta el electrodo de gotas).

Estas conexiones se realizaron de forma que desde el exterior del polarógrafo se pudiera cambiar el circuito para poder obtener bien polarografía ordinaria o bien derivada indistintamente.

2. VALOR DEL POTENCIAL DE SEMIONDA EN POLAROGRAFIA DERIVADA.— Realizada la transformación del polarógrafo para obtener polarografía derivada el primer ensayo fué la comprobación del potencial de semionda.

THEORETICAL CIRCUIT

SEE A 754/35



(INSIDE)
POLAROGRAPH
BOX

Fig. 20

(INSIDE)
POLAROGRAPH
LID
Fig. 19
DeMA 721/19

DeMA 721/19A

Utilizando una disolución de $100 \text{ mg. de Cd. ml}^{-1}$ - en fondo de $\text{CK } 0.1 \text{ M}$ (sin supresor de máximos), el potencial de semionda nos dió un valor de 0.64 V ($\pm 0.01 \text{ V}$) para el punto de inflexión y en polarografía derivada nos dió el mismo valor 0.64 V (con todas sus cifras exactas) - (Fig. 21) para el punto de máxima altura. La concordancia

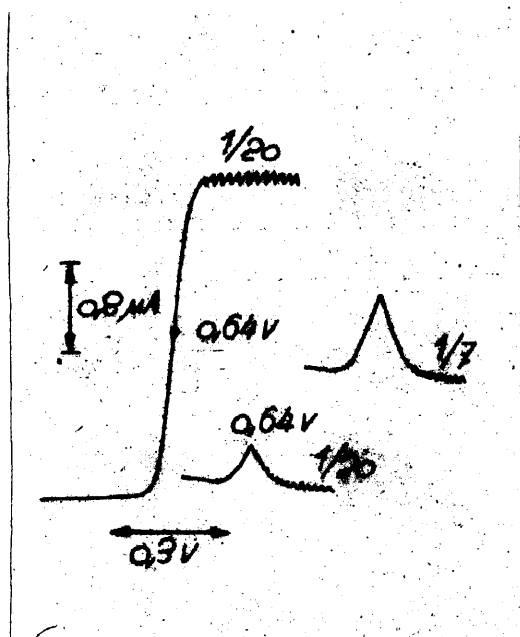


Fig.- 21. Concordancia entre el potencial de semionda y el potencial del máximo.

de valores nos indica que - el valor de la constante de tiempo RC en nuestro circuito es lo suficientemente pequeña para poder considerar válida la ecuación aproximada (3)

$$i_g = C \frac{dV}{dt} = CR \frac{di}{dt}$$

dentro de los errores experimentales. Esto nos permite realizar el análisis cualitativo sin necesidad de calibrar de nuevo el aparato.

3. RELACION ENTRE LA ALTURA DEL MAXIMO Y LA CONCENTRACION.-

El otro importante extremo que nos queda por ver es que la altura del máximo es proporcional a la concentración, lo cual nos permite verificar el análisis cuantitativo,

Utilizando para ello también una disolución patrón de cadmio en fondo de cloruro potásico. El oxígeno, al igual que en los polarogramas anteriores, se eliminó con corriente de hidrógeno.

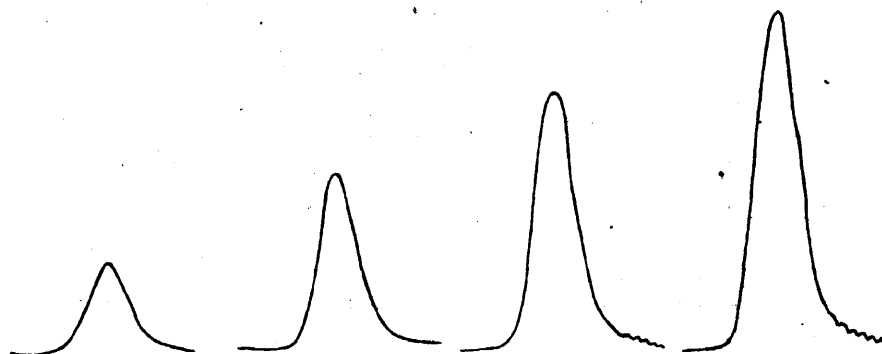


Fig. 22

Fig. 22.- Polarograma derivado de cantidades variables de cadmio (en $\mu\text{g/ml}$). Disolución fondo CLK 0.1 n.

La medida de las alturas del máximo en los polarogramas derivados de la figura 22 están resumidos en el cuadro 22.

CUADRO N° 22

Alturas del máximo a sensibilidad $1/10$ de cantidades variables de Cd^{+2} en CLK 0.1 N .

$\mu\text{g/ml}$	13	25	40	50
Altura (div.)	10	19	30	37
Altura a $1/1$	100	190	300	370
div/ μg .	7.7	7.6	7.5	7.4

Este cuadro nos indica que la corriente que atraviesa el galvanómetro i_g pasa por un máximo cuya altura es proporcional a la concentración lo cual nos permite verificar los análisis cuantitativos.

En la figura 23 hemos representado las alturas del máximo en función de la concentración. Vemos que los puntos están en una línea recta que cumple la ecuación $h=7.5 C$ en la que h es altura de pico en divisiones del papel a — sensibilidad $1/1$ y C es la concentración en $\mu\text{g/ml}$.

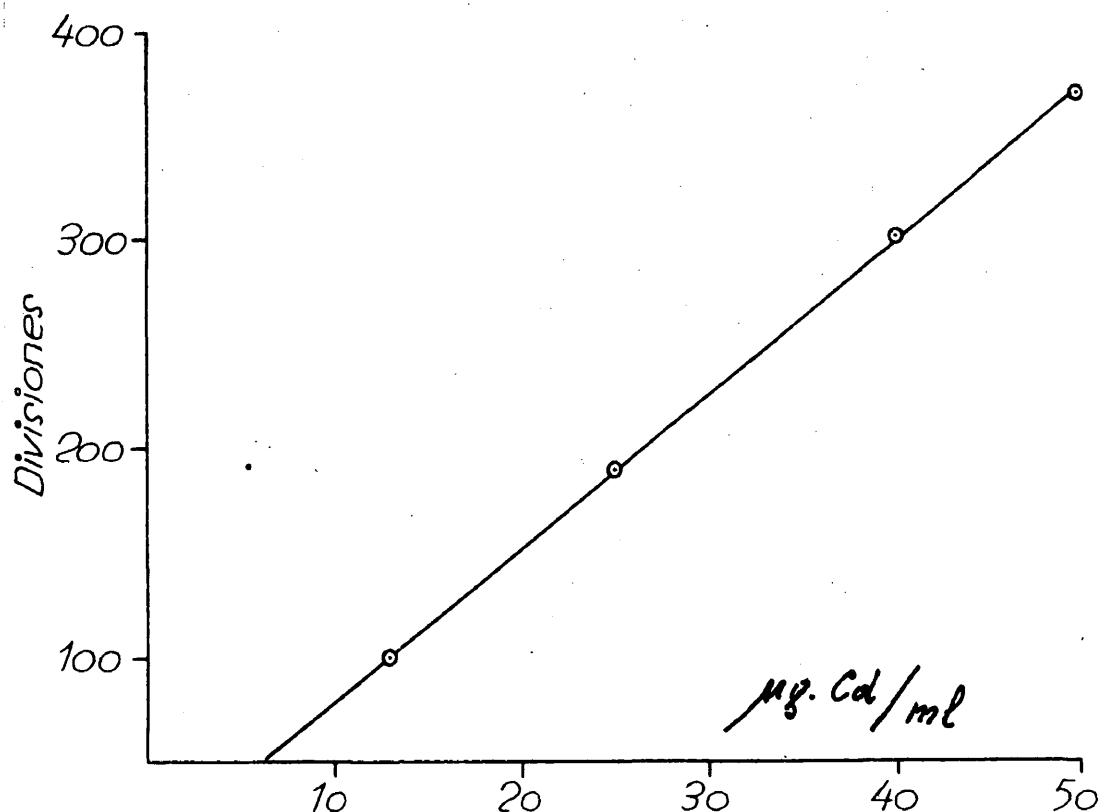


Fig. 23.- Alturas del máximo calculadas a sensibilidad 1/1 en función de la concentración.

4. VALIDEZ DEL REDUCTOR DE SENSIBILIDAD.- También hemos comprobado el reductor de sensibilidad del galvanómetro. En la Fig. 24 se ven tres de los polarogramas derivados obtenidos

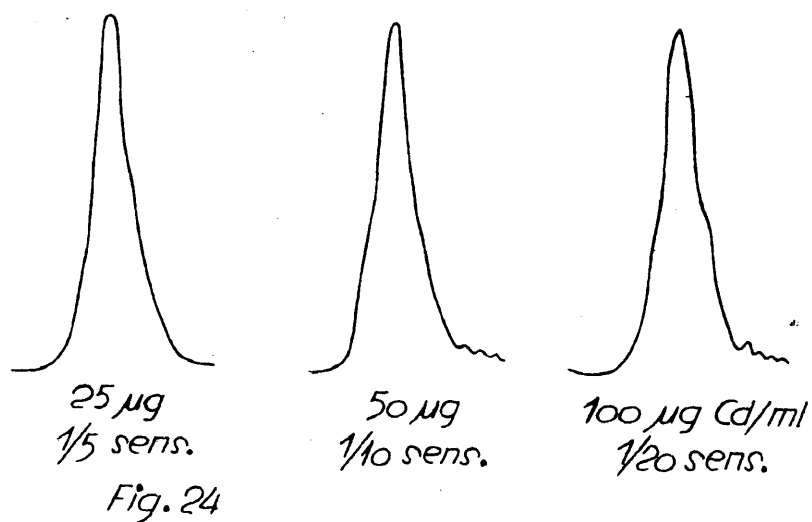


Fig. 24.- Variación de la altura del máximo con la sensibilidad y la concentración.

Como vemos en la Fig. 24 esta variación no influye en los resultados que están obtenidos en el cuadro 23 en el que las alturas correspondientes a 25, 50 y 100 $\mu\text{g/ml}$ están registradas a sensibilidad 1/5, 1/10 y 1/20 respectivamente.

CUADRO N° 23

Variación de la altura de onda con la sensibilidad y concentración.

μg	25	50	100
Alturas (div)	37.5	37	38.5
Altura a 1/1	187.5	370	770
Div/ μg	7.5	7.4	7.7

5. VENTAJAS DE LA POLAROGRAFIA DERIVADA SOBRE LA POLAROGRAFIA CLASICA.- Vista la aplicabilidad de la polarografía derivada al análisis nos encontramos con la ventaja de que - así como en la polarografía ordinaria cuando dos iones dan ondas muy próximas sus alturas de onda no se pueden precisar con exactitud, su derivada nos permite por el contrario medir con gran facilidad la altura de los dos máximos y esta ventaja es aún mayor en el caso de que tengamos que determinar una pequeña concentración a continuación de otra mucho mayor. En polarografía ordinaria no es posible a menos que la relación de alturas no sobrepasen al valor de 50/1. Para valores más elevados es difícil compensar la corriente producida por la primera onda (164) y además las -

oscilaciones dificultan la lectura de su altura.

La curva derivada elimina esta dificultad porque - la corriente, después del máximo, toma un valor casi nulo lo que permite medir con facilidad el segundo máximo debido a concentraciones mucho menores.

6. INCONVENIENTES DE LA POLAROGRAFIA DERIVADA.- Después de comprobadas estas ventajas intentamos hacer lo mismo con - la, para nosotros más importante y ya indicada por VOGEL y RIHA (1963), aplicación de la polarografía derivada a la - valoración de trazas. Es sabido que en polarografía ordinaria si la concentración del ión reducible es del orden de $1 \mu\text{g/ml}$ o menos el empleo de altas sensibilidades del galvanómetro (o de galvanómetros más sensibles) viene limitada por la corriente residual o de carga. La onda tiende a confundirse entonces en la gran pendiente de la disolución fondo. Los sistemas de compensación como el de que va provisto nuestro aparato tienden a disminuir este inconveniente pero en polarografía derivada, como la derivada de una recta es una constante, la menor traza de un ión reducible aparece claramente en forma de pico que se destaca nítidamente en la recta horizontal.

Pero esta ventaja es sólo aparente en nuestro caso como se desprende del examen de uno cualquiera de los polarogramas derivados obtenidos, pues al cambiar el esquema - del aparato para hacer polarografía derivada obtenemos alturas de pico que son unas 10 veces menores (a igual con-

centración) que las alturas de onda obtenidas en polarografía ordinaria en las mismas circunstancias de sensibilidad galvanométrica, temperatura, etc.

Esta pérdida tan tremenda de sensibilidad es inherente al método e insoslayable para nosotros lo que hace a la polarografía derivada inaplicable para los fines que buscábamos de la determinación simultánea de cobre, cinc y cobalto en plantas.

HEYROVSKÝ y FOREJT (165) corrigen este defecto — aumentando la velocidad de variación del potencial aplicado a los electrodos unas 30.000 veces, usando un oscilógrafo de rayos catódicos. En nuestro caso la velocidad del motor que mueve el potenciómetro KOHLRAUSCH viene limitada — por la inercia del galvanómetro que no nos permite su aumento sino que, todo lo contrario, con el fin de mejorar el polarograma en algunas ocasiones de procesos irreversibles el polarógrafo CAMBRIDGE va provisto de un dispositivo mecánico que nos permite reducir la velocidad a $1/4$ de lo normal con lo que en vez de recorrer los 3.0 voltios en 10 minutos, realiza el recorrido en 40 minutos.

Este inconveniente fundamental ya citado y experimentado nos hizo abandonar la polarografía derivada para el análisis de elementos traza en plantas según el esquema de VOGEL y RIHA (163) y nos obligó a escoger entre las soluciones fondo ensayadas aquellas que dieran mayor diferencia entre los potenciales de semionda del cinc y cobalto y abandonar la determinación polarográfica de este último si

~~multáneamente~~ con el cobre y el cinc.

B. CONSTRUCCION DE LOS DIAGRAMAS PATRON PARA EL COBRE Y EL CINC.

1. ELECCION DE LA DISOLUCION FONDO.— Visto el inconveniente fundamental de la falta de sensibilidad de la polarografía derivada para nuestros fines de determinación de micronutrientes en plantas abandonamos la posibilidad de la determinación simultánea del cobalto junto con el cobre y el cinc y polarizamos nuestra atención a la determinación de estos dos últimos elementos.

El examen del cuadro 21 nos inclina, en principio, por las disoluciones fondo de cloruro bórico y sulfato de litio. Aún ligeramente más favorable, desde este punto de vista de separación de las ondas del cinc y cobalto, el primero que el segundo.

Los ensayos realizados con ambas disoluciones dieron resultados satisfactorios en la determinación de cinc en presencia de cobalto por lo que cualquiera de las dos puede usarse sin inconveniente. Nosotros, para nuestros análisis en serie, usamos la de sulfato de litio la mayoría de las veces. Esta disolución presenta la ventaja de que nos permite utilizar sulfito sódico para eliminar el oxígeno de la disolución a polarografiar y, por otro lado, el anión cloruro despolariza el electrodo de mercurio a po

tenciales próximos a cero voltios mientras que con el sulfato podemos llegar perfectamente en las condiciones ordinarias de sensibilidad a ± 0.2 voltios (vs. electrodo de calomelanos con CLK saturado) sin que se produzca ninguna anomalía en la horizontalidad de la corriente de fondo.

2. PROPORCIONALIDAD ENTRE LA ALTURA DE ONDA Y LA CONCENTRACION.— Los patrones de cobre y cinc de concentración conocida (1.00 g/l) los obtuvimos por pesada de las sales respectivas al estado de sulfato anhidro, el que a su vez fue obtenido de la sal hidratada (E. MERCK, Darmstadt, pro análisis) por calefacción a 350°C durante veinticinco horas. A partir de estas disoluciones obtuvimos, por dilución otras de 0.100 y 0.0100 g/l . A las soluciones patrón se les añadió, después de preparadas, II ó III gotas de ácido sulfúrico concentrado por litro para evitar el intercambio del cinc con los cationes componentes del vidrio.

Preparamos una disolución de cobre y cinc en fondo de sulfato de litio 0.1 M a concentraciones variables, las colocamos en las cubas polarográficas y, eliminando previamente el oxígeno, obtenemos los diagramas patrón. Los resultados experimentales están resumidos en el cuadro 24 en el que damos las alturas de onda en divisiones del papel fotográfico ($50 \text{ div.} = 54 \text{ mm}$) calculadas a sensibilidad galvanométrica $1/1$, en otra columna viene el valor de la constante de ILKOVIČ en divisiones/ $\mu\text{g. ml}^{-1}$ y, por último los potenciales de semionda referidos al ánodo de calomelanos saturado (E.C.S.).

Todas las alturas de onda están corregidas en el valor de la intensidad residual, debida a la disolución fondo tal como recomiendan KOLTHOFF y LINGANE (116).

CUADRO Nº 24

Alturas de onda, calculadas a sensibilidad 1/1, para diferentes concentraciones de cobre y cinc.

Cación	Concentración en $\mu\text{g/ml}$.								K	$E_{1/2}$ voltios
	3.33	10.0	16.7	33.3	50.0	70.0	100	150		
Cu	59	180	290	610	910	1260	1850	2800	18.3	+0.02
Zn	68	200	350	700	1100	1510	2150	3200	21.6	-0.99

Como supresor de máximos usamos gelatina (50 p.p.m) que preparábamos por dilución de una disolución al 0.1 %.

El capilar usado daba XXII gotas/minuto medidas — cuando el galvanómetro alcanzaba la corriente de difusión para lo cual contamos el número de dientes que presenta la corriente de difusión entre una diferencia de potencial de 0.30 V equivalentes a 60 segundos. El tiempo de goteo, por consiguiente, es $t = 2.73 \text{ seg/gota}$.

La velocidad de flujo del mercurio, medido en las mismas condiciones que el anterior, era de $\dot{m} = 1.90 \text{ mg/seg}$ con lo que el valor de

$$\dot{m}^{2/3} t^{1/6} = 1.80 \text{ mg}^{2/3} \text{ seg}^{-3/6}$$

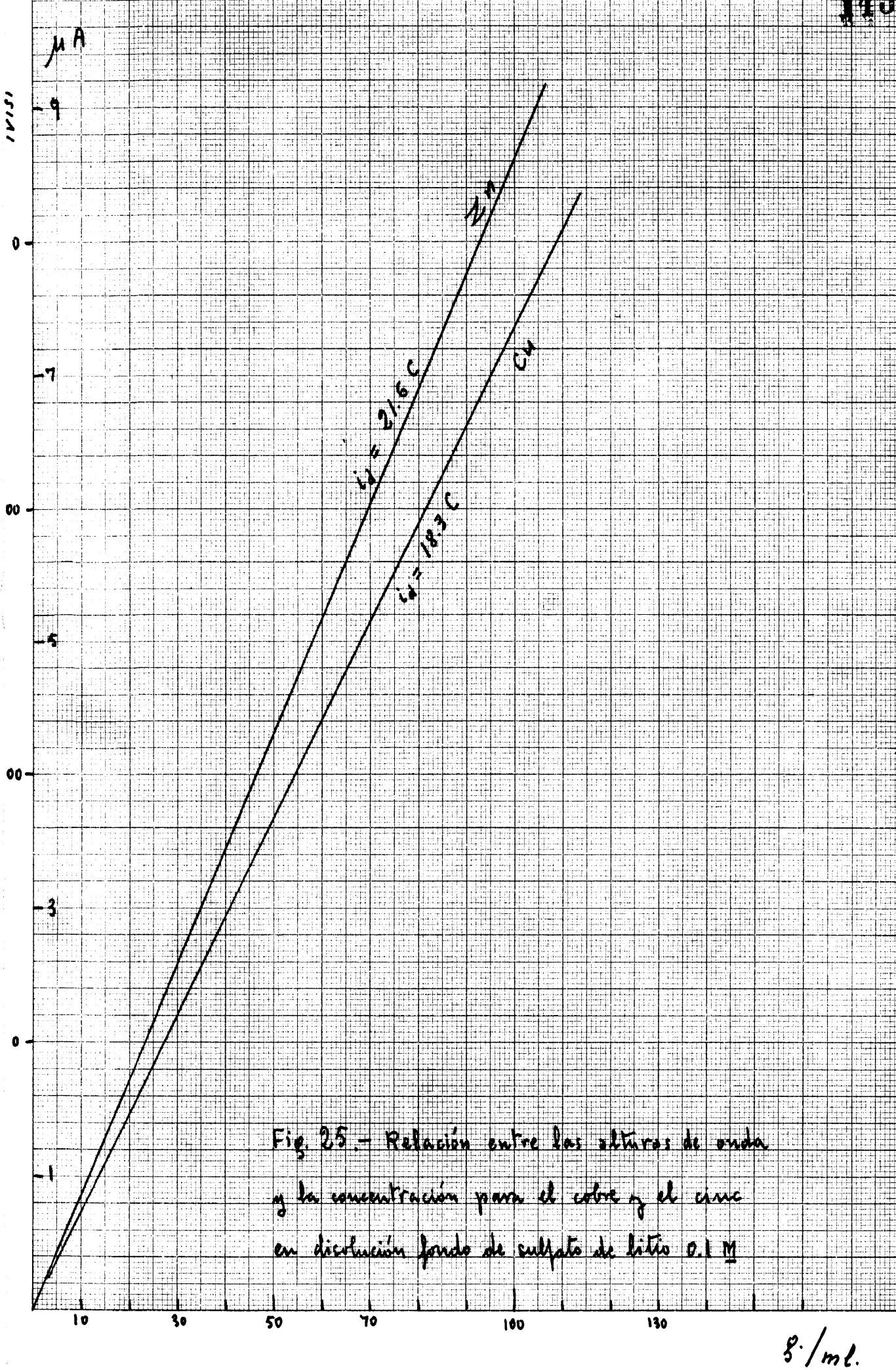
Si llevamos los valores del cuadro anterior a una gráfica (Fig. 25) apreciamos que se cumple la ecuación de ILKOVIČ(166).

$$\bar{i}_d = K C$$

es decir, la corriente ~~media~~ de difusión \bar{i}_d es proporcional a la concentración C . El valor de la constante de ILKOVIČ, calculada por el método de los mínimos cuadrados a partir de 20 valores (no todos representados en el cuadro) es de 18.3 div/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ para el cobre en las condiciones de nuestra experiencia y de 21.6 div/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ para el cinc.

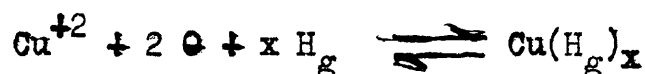
3. **INTERFERENCIAS.**— Hemos comprobado asimismo que el níquel y cobalto no producen interferencia en la determinación polarográfica del cobre y cinc en esta disolución fondo. Los otros elementos que pueden encontrarse presentes en plan—tas y darían lugar a ellas no son extraíbles por la disolución de ditizona al pH a que realiza la extracción, cosa — que hemos comprobado prácticamente.

4. **REVERSIBILIDAD DE LOS PROCESOS ELECTRODÍFUSOS.**— Las on—das obtenidas en esta disolución fondo son reproducibles y mensurables con facilidad y su altura de onda hemos visto es proporcional a la concentración. Estos son los requisitos suficientes para nuestros fines analíticos pero, al — igual que en la primera parte, hemos considerado de interés comprobar si la reducción de los iones en el electrodo de gotas de mercurio tiene lugar de modo reversible.



En este caso, si la reacción es suficientemente rápida comparada con la velocidad de difusión de los iones a la superficie del electrodo de forma que sea esta última - la que rija el proceso total, el electrodo de gotas sufre una polarización de concentración y su potencial en cada punto de la onda polarográfica vendrá regido por la ecuación de HEYROVSKÝ - ILKOVIČ (167) y nos bastará, por tanto, representar en un gráfico los valores obtenidos experimentalmente y comprobar si se ajustan a los calculados a partir de la citada ecuación tal como realizó TOMES (168).

Los iones de Cu II en disolución fondo de sulfato de litio están hidratados y su reducción se verifica



En la que un ión-gramo de Cu^{+2} utiliza 2 Faraday - para depositarse formando una amalgama con el mercurio que representamos por $\text{Cu}(\text{H}_g)_x$.

La ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ de la onda polarográfica es en este caso

$$E_{e.g.} = E_{\frac{1}{2}} + 0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{i_d - i}{i}$$

en la que las letras tienen el mismo valor que las dimos en la primera parte (pág. 51). La constante 0.059 voltios corresponde a una temperatura de 25°C.

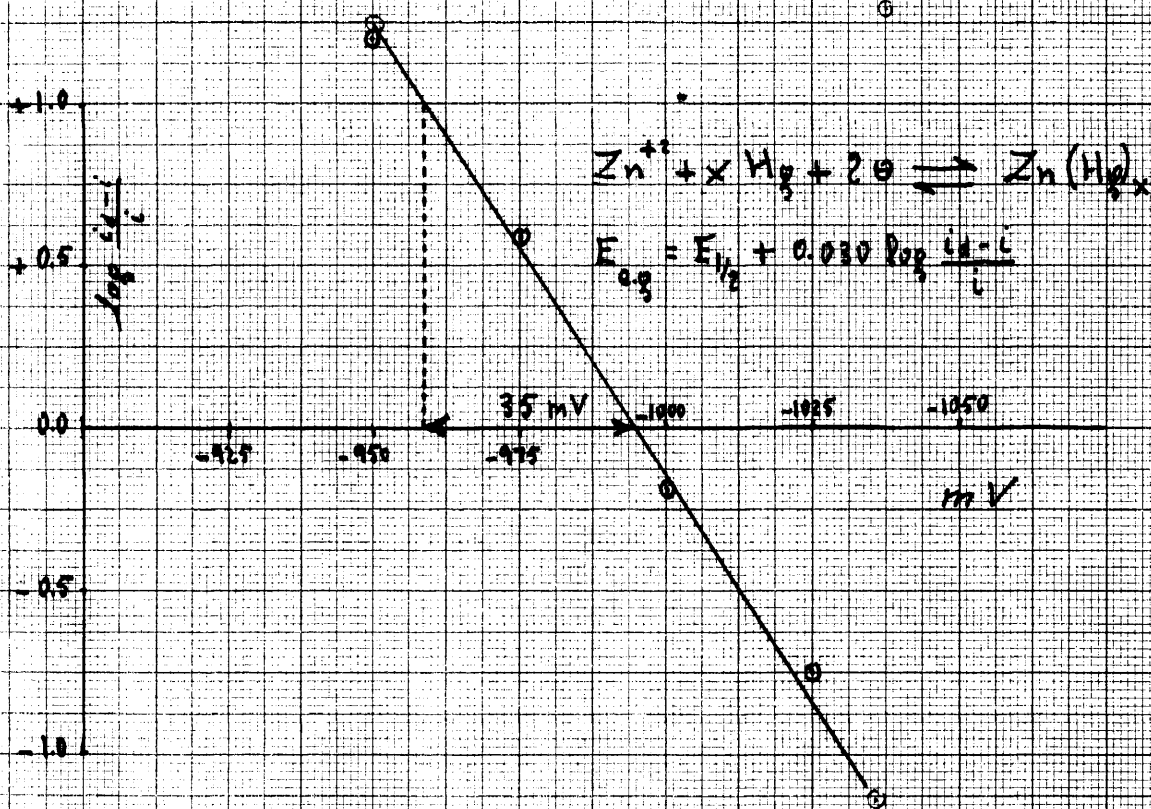
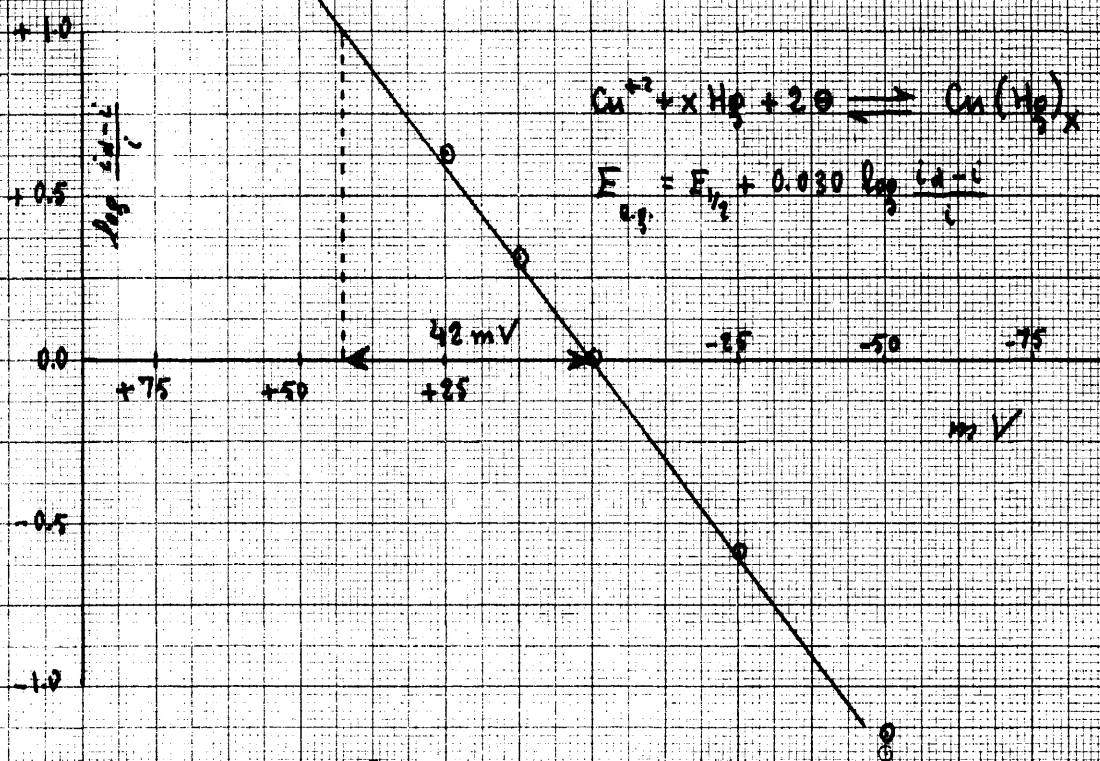
La representación de TOMES nos da el gráfico de la figura 26 en la que obtenemos como valor recíproco de la pendiente el valor 0.042 ± 0.002 voltios que concuerda bas

tante bien con el valor teórico que se deduce para el caso de reducción de iones bivalentes (0.030 V) lo que nos dice que la reducción del cobre II a cobre metálico para formar una amalgama con el mercurio tiene lugar de un modo reversible en el electrodo de gotas y en un solo proceso cuando usamos una disolución fondo de sulfato de litio 0.1 M.

En el caso de Sn^{+2} la ecuación a aplicar es la misma y el valor teórico de la pendiente en la representación de TOMES es idéntico, por consiguiente.

En la práctica obtenemos el valor representado en la figura 27 que es 0.035 V \pm 0.002 en perfecto acuerdo — con el que da la teoría lo que nos prueba que la reducción del cinc en fondo de sulfato de litio tiene lugar de un modo reversible en el electrodo de gotas.

Para el Co también hemos utilizado la representación de TOMES, pero el valor obtenido nos indica que la reducción tiene lugar de un modo irreversible por lo que no podemos aplicar en este caso la ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ.



Figs. 26 y 27.- Representación de TOMES para la
 ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ en el caso
 de reducción del cobre y zinc.

F. METODO PROPUESTO

1. REACTIVOS REQUERIDOS:

Acido nítrico concentrado ($d=1.41$ g/ml)

Acido sulfúrico concentrado ($d=1.83$ g/ml).

Los ácidos nítrico y sulfúrico preparados comercialmente para ser usados en análisis de plomo y arsénico respectivamente tienen un contenido en cobre y cinc que les hace adecuados para nuestros fines sin posterior purificación.

Acido perclórico de 60 %. Pro analysi. En su lugar podemos utilizar una disolución de perclorato sódico (500 g. por litro de agua) y purificarlo como describimos debajo para el citrato amónico.

Disolución reguladora de citrato amónico.- Disolver 5 g. de ácido cítrico en 50 ml. de agua y adicionarles a 200 ml. de hidróxido amónico 4 N. Purificarle en un embudo de separación de 1 l. adicionando 10 ml. de tetracloruro de carbono redestilado y 0.1 g. de ditizona y agitando fuertemente durante 1 minuto. La capa acuosa se vuelve rojiza debido a la solubilidad en ella del ditizonato amónico. — Las impurezas de cobre y cinc de los reactivos forman ditizonatos violetas solubles en Cl_4C que se extraen del embudo. Se vuelve a extraer con otros 10 ml. de Cl_4C redestilado agitando durante un minuto. Se vuelve a eliminar el tetracloruro que tiene entonces un color verde claro, debido

a la solubilidad de la ditizona en Cl_4C . Si no lo tuviera se vuelve a extraer una vez más.

La disolución de citrato amónico (con un pH \approx 11) tiene un color naranja originado por la ditizona disuelta.

El reactivo recién preparado de este modo se encuentra libre de cobre y cinc y 25 ml. de él contienen suficiente ditizona disuelta para la extracción cuantitativa de más de 350 μg . de cobre y cinc.

Ditizona.- Difeniltiocarbazona Eastman.- Tetracloruro de carbono.- El comercial se purifica lavándole sucesivamente con ácido sulfúrico diluido, hidróxido sódico diluido y agua destilada. El producto lavado se destila en alambique de vidrio PYREX sobre carbonato sódico.

Agua.- Redestilada en vidrio PYREX con refrigerante también PYREX. En nuestros últimos ensayos utilizamos alambique de cuarzo VITREOSIL.

Acido clorhídrico, 6 N.- Diluir 1 l. de ácido clorhídrico concentrado con 650 ml. de agua y destilar rechazando la primera porción del destilado. La mezcla azetropica que destila tiene una concentración aproximadamente 6 N.

Hidróxido amónico, 4 N.- Se recoge el amoníaco destilado en vidrio PYREX en agua redestilada enfriada en baño de hielo y sal.

Sulfato de litio, 0.1 M.- Pro analysi en agua redestilada.

Gelatina al 0.1 %.- Disolver 0.1 g. al baño MARÍA

en 100 ml. de agua redestilada. Añadir 11 gotas de tolueno para su mejor conservación. Preparar cada mes.

Solución ácida para lavados.- Ácido clorhídrico -- 0.5 N. Unos 800 ml. de ácido 6 N se llevan a 10 l. de agua destilada. Todo el material de vidrio se lava dos veces -- con este ácido y luego una vez con agua redestilada.

2. APARATO.- El polarógrafo CAMBRIDGE utilizado ha sido ya descrito. La temperatura de la disolución a polarografiar era de 25°C y usamos ánodo externo de calomelanos.

3. MARCHA ANALÍTICA.- Se toman ~~aproximadamente~~ 1 a 2 gramos de muestra secada al aire y se pulveriza. Después se traslada a un pesafiltros, preferentemente de forma baja, y se seca con una estufa a 105°C durante 48 horas. Se enfría en desecador y se pesa teniendo el pesafiltros tapado.

La muestra pesada se traslada a un matraz KJELDAHL de 50 ml. con fondo plano (de vidrio PYREX o DURAN). Se adicionan 5 ml. de ácido nítrico concentrado ($d = 1.41 \text{ g. ml}^{-1}$) y 5 ml. de ácido sulfúrico, también concentrado ($d = 1.84 \text{ g. ml}^{-1}$) se coloca el matraz en una placa metálica -- que se calienta ~~eléctricamente~~. Inmediatamente suele ~~empezar~~ el ataque de la muestra acompañado de un fuerte desprendimiento de vapores nitrosos y de formación de espuma persistente que a veces es tan intensa que tiende a salirse por el cuello del matraz en cuyo caso conviene enfriar-

le (introduciéndole en una vasija con agua) y adicionarle II gotas de tolueno para prevenir nueva formación de espuma.

En el caso de llevar una muestra en blanco conviene adicionar, además, unas perlas de vidrio PYREX para prevenir que salpique.

Proseguimos la calefacción hasta que cese el desprendimiento de humos rojizos. Añadimos entonces con precaución otros 5 ml. de ácido nítrico y 1 ml. de ácido perclórico de 60 % y se calienta de nuevo suavemente. En vez de ácido perclórico podemos usar 2 ml. de la disolución de perclorato sódico.

Cuando casi todo el ácido nítrico ha desaparecido viene un segundo ataque por el ácido perclórico que dura poco tiempo y continuamos calentando 10 - 15 minutos al cabo de los cuales elevamos la temperatura. Al concluir la digestión el líquido tiene casi únicamente el ml. de sulfúrico adicionado. Se enfría y el residuo se disuelve en 15 ml. de agua que se calienta sobre la misma placa agitando de vez en cuando. Una vez fría se adicionan 25 ml. de la disolución de citrato amónico que lleva disuelta ditizona y se enfría de nuevo. El pH de la disolución debe de ser aproximadamente de 9.8. Se comprueba este extremo en una placa para gotas con azul de timol y si no lo está se adiciona ácido clorhídrico destilado o amoníaco destilado hasta conseguirlo.

Colocamos unos 5 ml. de tetracloruro de carbono en

un embudo de separación de unos 100 ml. y trasladamos a él el contenido del matraz lavando éste después dos veces con 10 ml. de agua. Se agita el embudo enérgicamente durante un minuto y se dejan separar las dos capas vaciando la de tetracloruro todo lo más posible sin permitir entre en el canal de la llave nada de la capa acuosa (ni de la sílice que queda entre ambas). Repetimos la extracción otras dos veces con 5 ml. de tetracloruro y recogemos las tres porciones orgánicas en un vaso de 50 ml. Si la totalidad de los cationes ha sido extraída, el último extracto es verde. Si presenta una tonalidad azul o rojiza continuar la extracción.

Se evaporan los extractos de tetracloruro a sequedad sobre placa a temperatura moderada, evitando la ebullición. Adicionar 2.5 ml. de ácido nítrico, 0.5 ml. de perclórico y 11 gotas de sulfúrico; se calienta de nuevo aumentando la temperatura tanto como sea posible sin que llegue a hervir la mezcla hasta humos densos y luego cuidadosamente a sequedad con mechero MEKER de porcelana. Después de enfriado adicionamos 3.00 ml. de disolución fondo $(\text{SO}_4\text{Li}_2 \text{ } 0.1 \text{ M})$ que a los 5 minutos nos ha disuelto, agitando de vez en cuando, el cobre y cinc presente en el residuo. Se traslada la disolución a la cuba polarográfica y pasamos a través de ella corriente de hidrógeno unos 5 minutos. Introducimos al capilar de gotas de mercurio y ánodo externo y seguimos pasando corriente de hidrógeno durante otros 5 minutos. Se corta la corriente del gas hidrógeno,-

comprobamos que la temperatura del termostato es 25°C y polarografiamos.

La relación entre la altura de onda y la concentración tanto del cobre como del cinc en la disolución a polarografiar ya vimos que es lineal tal como predice la teoría (166) desde 3 µg. hasta 350 µg/3 ml. A mayores concentraciones no hemos llegado pues no se encuentran el cobre y el cinc en plantas en cantidades mayores de 20 y 80 µg. respectivamente (por gramo de materia seca) (156).

Es conveniente hacer una determinación en blanco — con las mismas cantidades de reactivos usados para comprobar que no introducimos contaminación de cobre o cinc con ellos. Este análisis en blanco debe repetirse siempre que cambiemos de reactivo por agotarse el frasco que usamos, — aunque sean de la misma procedencia. Tomando las precauciones previstas nuestras muestras en blanco se han mantenido por debajo de 0.05 µg. para el cobre y 0.5 µg. por ml. para el cinc que no tienen influencia en los análisis de estos elementos en plantas.

4. COMPROBACION DEL METODO.— Para comprobarle ha sido ensayado con muestras sintéticas de composición semejante a — las plantas analizadas por otros autores (169 y 170) y con muestras de hojas a las cuales hemos adicionado cantidades conocidas de cobre y cinc junto con otros elementos para ver interferencias.

Las disoluciones que hemos preparado, que dan una

composición análoga a la de los cationes y aniones que aparecen en las plantas es la que resumimos en los cuadros 25 y 26.

CUADRO Nº 25
PLANTA ARTIFICIAL I

Se supone que un gramo de planta está presente en un mililitro de disolución.

Sal utilizada	gramos/litro	% en plantas
ClK	10 g K	1.00
CO_3Na_2	1 g Na	0.10
Cl_2Ca	10 g Ca	1.00
$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 g Mg	0.50
$\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$	2 g P	0.20
$\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 g Fe	0.10
$\text{Cl}_6\text{Al}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.2 g Al	0.02
SiO_2 (ácido silícico)	20 g	2.0

CUADRO Nº 26

PLANTA ARTIFICIAL II

Sal utilizada	gramos/litro	% en plantas
ClK	10 g K	1.00
CO_3Na_2	1 g Na	0.10
Cl_2Ca	10 g Ca	1.00
$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 g Mg	0.50
$\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$	2 g P	0.20
$\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 g Fe	0.10
$\text{Cl}_6\text{Al}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.2 g Al	0.02
SiO_2	20 g	2.0
Sal utilizada	gramos/litro	p.p.m.
SO_4Mn	0.2 g Mn	200
SO_4Ni	0.05 g Ni	50
SO_4Co	0.05 g Co	50
$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	0.05 g Pb	50
SO_4Cd	0.05 g Cd	50

A partir de las disoluciones de plantas artificiales hemos analizado las muestras siguiendo todos los estadios prescritos por la marcha analítica. Los resultados obtenidos están resumidos en los cuadros 27 y 28. Se ha tomado un ml. de disolución para realizar los análisis citados.

CUADRO N° 27

Muestra	Mg. adicionados				Mg. encontrados		Desviación %	
	Cu	Zn	Ni	Co	Cu	Zn	Cu	Zn
I - 1	0	0	0	0	0.05	0.12	-	-
I - 2	0	0	0	0	0.03	0.11	-	-
I - 3	0	10	0	0	0	10.1	-	00
I - 4	0	40	0	0	0	38.6	-	-5
I - 5	0	80	0	0	0	82	-	3
I - 6	10	0	0	0	9.1	0	- 10	-
I - 7	40	0	0	0	42	0	+ 5	-
I - 8	10	20	0	0	9.2	21.3	- 10	+5
I - 9	40	20	0	0	39.3	19.4	- 3	-5
I - 10	10	80	0	0	11.1	79	+ 11	-2

Los resultados expresados en el cuadro anterior — (cuadro 27) son la media de tres determinaciones y los números están ya corregidos de los ~~valores~~ encontrados en ~~las~~ muestras en blanco. El valor de estas muestras en blanco, si se toman las precauciones ~~mencionadas~~, es menor de 0.5 p.p.m. para el cinc y 0.05 para el cobre.

CUADRO N° 28

Muestra	Mg. adicionados				Mg. encontrados		Desviación %	
	Cu	Zn	Ni	Co	Cu	Zn	Cu	Zn
II - 1	0	0	0	0	0.04	0.10	-	-
II - 2	0	0	0	0	0.05	0.20	-	-
II - 3	0	10	0	0	0	10.2	-	+ 2
II - 4	0	40	0	0	0	42	-	+ 5
II - 5	10	0	0	0	9.2	0	-10	-
II - 6	40	0	0	0	37.3	0	- 8	-
II - 7	10	10	0	0	9.1	9.0	- 9	-10
II - 8	10	40	0	0	9.4	38.1	- 6	- 5
II - 9	10	40	0	10	11.0	39.3	+10	- 2
II - 10	10	40	10	10	10.6	40.1	+ 4	+ 3

5. ANALISIS DE MUESTRAS.—Hemos utilizado muestras de pastos y hojas de gimnospermas. Como posterior comprobación del método hemos adicionado a los tejidos vegetales cantidades variables de cobre y cinc y calculado la cantidad recuperada. Asimismo hemos comprobado la reproducibilidad y sensibilidad del método con estas muestras y las interferencias. En los cuadros a continuación resumimos algunos de los resultados obtenidos.

Hemos de indicar que se han omitido resultados anormalmente altos obtenidos algunas veces (sobre todo en las primeras determinaciones) que evidentemente indicaban muestras contaminadas.

MUESTRA	Peso gramos	μg. adicionados				Determinación Cu		Determinación Zn	
		Cu	Zn	Ni	Co	Total	Neto p.p.m.	Total	Neto p.p.m.
1	0.00					0.07		0.3	
2	1.12					13.3	13.2	38.8	34.3
3	1.24				2	15.2	15.1	43.9	35.2
4	1.01	10	20			23.4	13.3	55.8	35.1
5	1.45	20	30	5	5	36.9	16.8	81.4	35.3
6	1.20	5	40			18.3	13.2	83.5	36.0
Media							11.9 ₆		35.2

La columna encoabesada Total contiene los μg. de elemento hallado y en la Neto están sustra-
dos del total los de la muestra en blanco y los μg. adicionados. La columna p.p.m. contiene los --
μg. de elemento por g. de muestra seca. En la columna % están tabuladas las desviaciones de la me-
dia expresadas en %.

C U A D R O N° 30

MUESTRA	Peso gramos	μg. adicionados				Determinación Cu			Determinación Zn		
		Cu	Zn	Ni	Co	Total	Neto	p.p.m.	Total	Neto	p.p.m.
1	1.00					17.3	17.2	17.2	48.6	48.3	48.3
2	1.32					22.4	22.3	16.8	65.3	65.0	49.3
3	1.25			5	2	20.8	20.7	16.6	60.9	60.6	48.5
4	1.43	5	5			29.3	24.2	16.8	74.3	69.0	48.1
5	1.05	5	10			23.3	18.2	17.3	60.8	50.5	48.2
6	1.58	5	20			32.8	27.7	17.7	94.4	74.1	47.0
Media								17.1			48.2

La columna encabezada Total contiene los μg. de elemento hallado y en la Neto están sustraídos del total los de la muestra en blanco y los μg. adicionados. La columna p.p.m. contiene los μg. de elemento por g. de muestra seca. En la columna % están tabuladas las desviaciones de la media expresadas en %.

C U A D R O N° 31

MUESTRA JB - VI	Peso gramos	µg. adicionados				Determinación Cu			Determinación Zn		
		Cu	Zn	Ni	Co	Total	Neto	p.p.m.	Total	Neto	p.p.m.
1	1.24	10	50			25.9	15.8	12.8	101	50.2	40.7
2	1.47	10	50	5	10	29.3	19.2	13.5	113	62.2	42.2
3	1.12	5	5			24.1	19.0	13.4	50.0	44.6	40.5
4	1.24	10	0			25.6	15.5	12.6	51.8	51.5	41.6
5	1.27	0	30			17.3	17.2	13.6	79.4	49.1	38.8
6	1.14	0	50			15.2	15.1	13.2	95.0	44.7	39.2
Media								13.2			40.5

La columna encabezada Total contiene lbs. µg. de elemento hallado y en la Neto están sus-
traídos del total los de la muestra en blanco y los µg. adicionados. La columna p.p.m. contiene --
los µg. de elemento por g. de muestra seca. En la columna % están tabuladas las desviaciones de la
media expresadas en %.

C U A D R O N° 32

MUESTRA P.A.-I	Peso gramos	μg. adicionados				Determinación Cu		Determinación Zn	
		Cu	Zn	Ni	Co	Total	Neto p.p.m.	Total	Neto p.p.m.
1	0.00					0.06		0.3	
2	1.74					14.4	14.3	50.3	50.0
3	1.62	5	20	5	5	15.8	10.7	65.7	45.4
4	1.58	5	20			14.5	9.3	65.8	45.5
5	1.46	10	20			20.6	10.5	62.8	42.5
6	1.32	10	40			18.8	8.7	77.1	36.8
Media							6.9		28.5

La columna encabezada Total contiene los μg. de elemento hallado y en la Neto están sustraídos del total los de la muestra en blanco y los μg. adicionados. La columna p.p.m. contiene los μg. de elemento por g. de muestra seca. En la columna % están tabuladas las desviaciones de la media expresadas en %.

Todos los análisis cuyos resultados están tabulados en los cuadros anteriores (Nums 29 al 32) se realizaron por duplicado excepto las muestras en blanco que se realizaron por triplicado.

6. PRECISION.- Los resultados obtenidos para el cobre y el cinc encontrados concuerdan con el adicionado manteniéndose el error dentro del orden del 5 % en todos los casos, - que es ligeramente mayor que el error de lectura de la altura de onda. Se nos mantuvo esta diferencia siempre que -- ajustamos la sensibilidad del galvanómetro para que nos -- diera una altura de onda de unas 30 divisiones o mayor.

7. SENSIBILIDAD.- La sensibilidad alcanzada en este método, si partimos de 1 g. de planta y disolvemos al final el residuo de la extracción en 3 ml., es de unas 3 p.p.m. tanto en el caso del cobre como el del cinc. Esto nos da al final una altura de onda de unas 30 divisiones (30 mm aproximadamente) que pueden ser medidos con un error del 3 %.

Es evidente que ondas de altura menor pueden ser medidas, aunque con menor precisión, así como que podemos digerir más de 1 g. de materia aumentando de este modo la sensibilidad, pero ya vimos que el cobre no suele bajar de 1 mg. por Kg. de materia seca y el cinc de 5 mg por lo que no nos será necesario, salvo en caso de deficiencias extremas, partir de una muestra mayor para realizar los análisis.

8. INTERFERENCIAS.- Ninguno de los elementos que se encuentran corrientemente en las plantas producen interferencias.

El níquel y el cobalto, que se extraen junto con el cobre y el cinc por ser solubles sus ditizonatos en la capa orgánica operando en las condiciones mencionadas en la marcha analítica dan, en la disolución fondo utilizada, sus ondas perfectamente separadas de las del cobre y el cinc por lo que estos elementos, como de encontrarse presentes, no nos interfieren en su determinación cuali o cuantitativa.

La determinación del níquel y el cobalto no es posible con este método, porque al encontrarse presentes en concentraciones mucho menores que el cobre y el cinc respectivamente, la corriente de difusión de éstos nos dificulta la medida de sus alturas de onda y la polarografía derivada, que no presenta esta dificultad, carece de sensibilidad suficiente.

CONCLUSIONES DE LA

PART E SEGUNDA

CONCLUSIONES DE LA PARTE II

ANÁLISIS POLAROGRAFICO DE COBRE Y CINC EN PLANTAS

1ª.- Se propone un método para la determinación polarográfica simultánea de los micronutrientes cobre y cinc en plantas que presenta ventajas de rapidez, precisión y sensibilidad sobre los métodos tanto clásicos como colorimétricos o espectrográficos utilizados para este mismo fin.

2ª.- La mineralización de la muestra para la determinación de estos elementos puede hacerse por vía seca o por vía húmeda. La digestión por los ácidos nítrico, perclórico y sulfúrico es más segura en cuanto a reproducibilidad de los resultados y presenta la ventaja adicional de su mayor rapidez por lo que es la que hemos utilizado en todos los análisis.

3ª.- La eliminación de interferencias de otros elementos presentes en las plantas se lleva a cabo extrayendo el cobre y el cinc con disolución de ditizona en tetracloruro de carbono a un pH de la fase acuosa de 9.8. El único elemento que se extrae en estas condiciones e interfiere es el cobalto cuya onda coincide con la del cinc en los métodos propuestos por otros autores. Se evita esta interferencia utilizando una disolución fondo de sulfato de litio en la que el cinc y el cobalto tienen sus potenciales de semionda perfectamente separados con lo que la on-

da del cinc puede medirse con facilidad.

La disolución fondo utilizada tiene además la ventaja de que el cobre no forma complejo y su reducción tiene lugar del estado divalente al metálico con lo que la sensibilidad es doble a cuando esta reducción tiene lugar de un modo general pues en este caso solamente la onda de reducción del ión Cu I es adecuada para la medida de su altura.

En la disolución fondo propuesta las alturas de onda tanto del cobre como del cinc son proporcionales a las concentraciones en todo el intervalo de éstas estudiado -- (de 1 a 350 $\mu\text{g/ml.}$).

En esta disolución fondo tanto el cobre como el cinc se reducen en el electrodo de gotas de mercurio de un modo reversible como nos lo prueba el valor de la pendiente en la representación de TOMES de la ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ para ambos procesos.

4a.- El empleo que se ha hecho de la polarografía derivada según el esquema de VOGEL y RIHA, para ampliar el número de micronutrientes a determinar simultáneamente, -- presenta el inconveniente de la pérdida de sensibilidad -- (1/10 de la polarografía ordinaria en nuestro caso) lo que hace inútil la aplicación de esta técnica a la determinación de estos oligoelementos en plantas a causa de las escasas concentraciones en que se encuentran presentes en ellas.

No obstante, con la modificación introducida en el polarógrafo CAMBRIDGE de registro fotográfico utilizado — comprobamos que:

El potencial de semionda del polarograma obtenido por el método ordinario concuerda dentro de los errores experimentales, con el potencial del máximo obtenido en polarografía derivada (análisis cualitativo).

La altura del máximo es proporcional a la concentración (análisis cuantitativo).

5ª.- La sensibilidad alcanzada siguiendo la ~~manera~~ analítica propuesta es de unos 3 microgramos (en 1 g. de planta) tanto para el cobre como para el cinc. El aumentar la incrementando el peso de la muestra es posible pero no necesario porque esta sensibilidad es suficiente para la determinación del cobre y cinc en plantas aún en el caso de presentarse en ellas enfermedades de ~~deficiencia~~ carencia.

Las desviaciones obtenidas caen dentro del margen del 5 % que es el que se da en la bibliografía para este tipo de análisis.

R E S U M E N

Y

CONCLUSIONES GENERALES

RESUMEN

En este trabajo se aplica el método polarográfico de electroanálisis a la determinación de "trazas" de metales tanto en plomos (Parte primera) como en plantas (Parte segunda) entendiendo por trazas aquellos elementos que se encuentran en una proporción relativa menor de 0.01 % (< 100 partes por millón) como es usual en la literatura y — procurando aprovechar al máximo las ventajas que nos presenta este método.

Una de ellas es que, en casos favorables, es posible analizar cuali y cuantitativamente varias sustancias — simultáneamente en una muestra única y en un único polarograma. Como el registro fotográfico de éste, incluyendo la eliminación de oxígeno y operaciones anexas, lleva unos — quince minutos o menos, aquí tenemos otro de los factores que más ha influido en su frecuente aplicación: su rapidez.

Otra gran ventaja del método polarográfico es su — sensibilidad que le hace especialmente apto para nuestros fines. Se pueden determinar con él concentraciones del orden de 10^{-5} molares y como el análisis puede ser verificado con un volumen de disolución muy pequeño (hay cubas — electro~~l~~íticas para 0.2 y hasta 0.05 ml) nos da una sensibilidad del orden de 0.05 microgramos. Las cubas electrolíticas utilizadas en nuestro trabajo eran de 2 ml.

La precisión alcanzada en los análisis polarográficos es, en general, del orden del 2 %. Esta precisión es,

como veremos, superior a la requerida en la determinación de oligoelementos.

PARTE I. DETERMINACION POLAROGRAFICA DE IMPUREZAS DE ^{*COBRE,} CAD--
MIO, NIQUEL, CINC Y COBALTO EN PLOMOS.

En el Capítulo I se expone la necesidad del método para determinar impurezas en plomos, pues a pesar de ser -- estos muy puros (más del 99,95 %) la presencia de algunas impurezas les hace inaplicables en la industria química -- (fácilmente atacable) o para la fabricación de acumulad-- res (facilitan la autodescarga de los mismos).

Los métodos gravimétricos clásicos carecen de sensibilidad para estos fines y los colorimétricos necesitan una determinación ~~aislada~~ para cada elemento con la consi-- guiente pérdida de tiempo. El método espectroquímico ha si do aplicado con éxito pero es de limitada ~~sensibilidad~~ en algunos casos. Estas dificultades orientaron al empleo del método polarográfico a algunos investigadores y un resumen bibliográfico viene en el Capítulo II.

En el Capítulo III (Parte Experimental) hemos com-- probado los métodos propuestos por otros autores y procurá do resolver algunas de las dificultades que presenta su -- aplicación.

En todos los métodos encontrados en la bibliogra-- fía la eliminación del exceso de plomo que interfiere en

los análisis se lleva a cabo precipitándole al estado de sulfato lo que no es correcto hacer en trabajos precisos por la tendencia del sulfato de plomo a adsorber otras iones metálicos.

Otra dificultad encontrada en la práctica es la de la coexistencia de cinc y cobalto en la muestra a analizar pues en este caso se obtiene, por cualquiera de los métodos propuestos, una única onda en la que es imposible distinguir la parte correspondiente a cada uno de ellos por separado.

Hemos obviado el primer inconveniente eliminando el plomo por separación electrolítica al estado de peróxido y la segunda dificultad adicionando oxalato amónico en la disolución fondo que forma un anión complejo con el cobalto y desplaza su potencial de semionda hasta valores tan negativos que se confunden su onda con la del salto final del amonio de la disolución fondo.

La sensibilidad y precisión alcanzada con el método polarográfico es adecuada para la determinación de impurezas en plomos según las normas oficiales alemanas.

El método presenta la ventaja adicional de su rapidez.

PARTE II. ANALISIS POLAROGRAFICO DE LOS MICRONUTRIENTES COBRE Y CINCO EN PLANTAS.

En el Capítulo I se expone la importancia bioquímica del cobre y cinc en plantas pues son dos de los siete oligoelementos comprobados actualmente como esenciales. El primero forma parte del grupo prostético de algunas proteínas que actúan como enzimas de oxidación como las oxidasas polifenólicas (tirosinasa) y las del ácido ascórbico mientras que el cinc es uno de los elementos que constituyen el enzima anhidrasa carbónica.

En España se han encontrado síntomas de deficiencia, sobre todo de cinc, en naranjos de Valencia y Castellón de aquí la importancia práctica que presenta su estudio para iniciar el cual hay que comenzar por disponer de un método analítico adecuado. En la bibliografía española no hemos encontrado ningún trabajo que se ocupe de este tema y entre la extranjera en el Capítulo II resumimos los principales métodos analíticos empleados para la determinación del cobre y cinc en materiales biológicos.

Para el cobre la bibliografía indica se poseen en la actualidad excelentes métodos colorimétricos, espectrográficos y polarográficos mientras en el caso del cinc estudios comparativos nos indican que el único método preciso y sensible es el polarográfico.

La inclusión del cobre junto con el cinc para su determinación simultánea presenta para nosotros una venta-

ja adicional pues para la determinación espectroquímica de trazas de metales se usa en nuestros laboratorios electrodos de cobre lo que imposibilita el análisis espectral de este elemento.

Los métodos polarográficos citados en la bibliografía y más corrientemente utilizados presentan el inconveniente de que el cinc y cobalto dan una única onda polarográfica que imposibilita saber la proporción relativa de ambos. El suponer, como hacen algunos autores, que el contenido en cobalto de las plantas rara vez excede del 5 % del contenido en cinc no nos es permitido porque es precisamente para observar anomalías en la cantidad de estos elementos por lo que realizamos sus análisis.

En el Capítulo III (Parte Experimental) hemos eliminado las interferencias posibles extrayendo previamente los cationes a determinar y eligiendo una disolución de fondo adecuada.

El ensayo de incluir el cobalto y el níquel en la determinación simultánea junto con el cobre y el cinc no nos dió resultados satisfactorio debido a la falta de sensibilidad que obteníamos aplicando la polarografía derivada. Esta falta de sensibilidad hace a la polarografía derivada, obtenida según el método estudiado en este trabajo, inaplicable a la determinación de micronutrientes en plantas. No obstante se comprueba su aplicabilidad a los casos en que la cantidad de elemento a determinar sea por lo menos diez veces mayor.

El método propuesto presenta, aparte de su rapidez, una sensibilidad y precisión adecuadas a las requeridas en este tipo de análisis. Ninguno de los elementos que se encuentran corrientemente en las plantas producen interferencias.

CONCLUSIONES GENERALES

PRIMERA PARTE

DETERMINACION POLAROGRAFICA DE IMPUREZAS DE CADMIO, NIQUEL, COBRE, CINC Y COBALTO EN PLOMOS PURIFICADOS.

1ª.- Se propone un procedimiento para la determinación polarográfica simultánea de impurezas de cobre, cadmio, níquel y cinc en plomos que presenta ventajas de rapidez, precisión o sensibilidad sobre los métodos colorimétricos y espectrográficos utilizados para este mismo fin.

2ª.- La eliminación del exceso de plomo que interfería el análisis polarográfico de las impurezas citadas se lleva a cabo por vía electrolítica, depositando el plomo en un ánodo de platino al estado de peróxido.

Los otros métodos polarográficos propuestos hasta ahora eliminaban el enorme exceso de plomo precipitándole como sulfato de plomo con lo que se producían pérdidas por adsorción.

3ª.- Para el análisis polarográfico utilizamos una disolución fondo amónico-amoniaca que presenta la ventaja de que en ella no producen onda la plata, el hierro, el bismuto, antimonio y estaño por lo que estos elementos no interfieren.

La relación entre la altura de onda y la concentración en esta disolución fondo es lineal para todos los ele

mentos estudiados. Con esta disolución fondo se experimenta que la reducción del cobre (dos ondas) y del cadmio procede de modo reversible en el electrodo de gotas de mercurio; no ocurre así con el níquel, cobalto y cinc cuya reducción se realiza irreversiblemente, como se comprueba en la representación gráfica de la ecuación de HEYROVSKÝ-ILCOVIČ. No obstante desde el punto de vista analítico, todas las ondas están bien desarrolladas y son igualmente aptas para fines cuali y cuantitativos.

4ª.- En esta disolución fondo el cobalto y cinc, - caso de encontrarse presentes simultáneamente, dan una única onda que nos imposibilita discriminar su proporción relativa. Utilizando una disolución fondo de oxalato amónico desaparece la onda de cobalto (así como la del níquel) debido a la formación de un complejo muy estable lo que nos — permite determinar esta impureza por diferencia.

El manganeso sigue dando onda en esta disolución fondo, en contra de lo afirmado por PRAJZLER, aunque su potencial de semionda es mucho más negativo que el del cinc y no nos produce interferencias ninguna en la determinación de este metal.

La onda polarográfica del cinc en disolución fondo de oxalato es menos apta para fines cuantitativos que la anterior.

La eliminación del cobalto al estado de hidróxido (junto con el níquel) produce pérdidas de cinc por adsorción y si no se separa previamente al trazado del polarograma este hidróxido insoluble constituye un obstáculo mecá-

nico para el goteo del mercurio obteniéndose polarogramas anormales.

En los métodos polarográficos propuestos con anterioridad se da siempre la suma de porcentajes del cobalto más cinc.

5ª.- La sensibilidad máxima alcanzada siguiendo la marcha analítica propuesta alcanza a unos porcentajes de

0.00011 % para el cobre
 0.00018 % para el cadmio
 0.00010 % para el níquel y el cobalto
 y 0.000094 % para el cinc.

Esta sensibilidad la podemos aumentar si tomamos muestras de plomo mayores para su análisis. Esto no es preciso porque los valores mencionados son unas diez veces menores de los requeridos para las aplicaciones actuales de los plomos.

La precisión que se consigue con el método en la determinación de una única impureza es del orden del 2 %.- Si hay varias impurezas presentes simultáneamente la precisión viene limitada por la alcanzada en la medida de la altura de onda correspondiente; ondas de diez divisiones nos dan una precisión de 5 al 7 %.

En el caso de la presencia simultánea de cobalto y cinc los errores en sus porcentajes relativos pueden variar hasta en un 14 %.

PARTE SEGUNDA

ANALISIS POLAROGRAFICO DE LOS MICRONUTRIENTES COBRE Y CINCO EN PLANTAS.

1ª.- Se propone un método para la determinación polarográfica simultánea de los micronutrientes cobre y cinc en plantas que presenta ventajas de rapidez, precisión y sensibilidad sobre los métodos tanto clásicos como colorimétricos, o espectrográficos utilizados para este mismo fin.

2ª.- La mineralización de la muestra para la determinación de estos elementos puede hacerse por vía seca o por vía húmeda. La digestión por los ácidos nítrico, perclórico y sulfúrico es más segura en cuanto a reproducibilidad de los resultados y presenta la ventaja adicional de su mayor rapidez por lo que es la que hemos utilizado en todos los análisis.

3ª.- La eliminación de interferencias de otros elementos presentes en las plantas se lleva a cabo extrayendo el cobre y el cinc con disolución de ditizona en tetracloruro de carbono a un pH de la fase acuosa de 9.8. El único elemento que se extrae en estas condiciones e interfiere es el cobalto cuya onda coincide con la del cinc en los métodos propuestos por otros autores. Se evita esta interferencia utilizando una disolución fondo de sulfato de litio en la que el cinc y el cobalto tiene sus potenciales de de

mionda perfectamente separados con lo que la onda del cinc puede medirse con facilidad.

La disolución fondo utilizada tiene además la ventaja de que el cobre no forma complejo y su reducción tiene lugar del estado divalente al metálico con lo que la sensibilidad es doble a cuando esta reducción tiene lugar de un modo gradual pues en este caso solamente la onda de reducción del ión Cu I es adecuada para la medida de su altura.

En la disolución fondo propuesta las alturas de onda tanto del cobre como del cinc son proporcionales a las concentraciones en todo el intervalo de éstas estudiado (de 1 a 350 $\mu\text{g/ml.}$).

En esta disolución fondo tanto el cobre como el cinc se reducen en el electrodo de gotas de mercurio de un modo reversible como nos lo prueba el valor de la pendiente en la representación de TOMEŠ de la ecuación de HEYROVSKÝ-ILKOVIČ para ambos procesos.

4ª.- El empleo que se ha hecho de la polarografía derivada según el esquema de VOGEL y ŘÍHA, para ampliar el número de micronutrientes a determinar simultáneamente, presenta el inconveniente de la pérdida de sensibilidad -- (1/10 de la polarografía ordinaria en nuestro caso) lo que hace inútil la aplicación de esta técnica a la determinación de estos oligoelementos en plantas a causa de las escasas concentraciones en que se encuentran presentes en ellas.

No obstante, con la modificación introducida en el polarógrafo CAMBRIDGE de registro fotográfico utilizado -- comprobamos que:

El potencial de semionda del polarograma obtenido por el método ordinario concuerda dentro de los errores experimentales, con el potencial del máximo obtenido en polarografía derivada (análisis cualitativo).

La altura del máximo es proporcional a la concentración (análisis cuantitativo).

5ª.- La sensibilidad alcanzada siguiendo la marcha analítica propuesta es de unos 3 microgramos (en 1 g. de planta) tanto para el cobre como para el cinc. El aumentar la incrementando el peso de la muestra es posible pero no necesario porque esta sensibilidad es suficiente para la determinación del cobre y cinc en plantas aún en el caso de presentarse en ellas enfermedades de carencia.

Las desviaciones obtenidas caen dentro del margen del 5 % que es el que se da en la bibliografía para este tipo de análisis.

Jose F. Ruiz del Río

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

- (1) J. HEYROVSKÝ, Collection Czechoslovak Chem. Communications, 10, 153-173 (1938); 11, 98-103 y 667-673 (1939); 12, 156-192 y 677-685 -- (1947); 13, 481-491 (1948); 14, 569 -- (1949).

J. HEYROVSKÝ, y O.H. MÜLLER, Collection Czechoslovak - Chem. Communications, 16, 430-453 (1951); 17, Suppl. I, 1-31 (1952); 18, Suppl. I, 1-46 (1953); 19, Suppl. I, 1-38 (1954); 20, Suppl. I, 1-61 (1955); 21, Suppl. I, 1-76 (1956).

- (2) G. SEMERANO, Ricerca Scient. (1948). Suplemento de Bibliografía Polarográfica.

E. GAGLIARDO, Ricerca Scient. (1948). Suplemento Nº 2 de Bibliografía Polarográfica.

E. GAGLIARDO, Ricerca Scient. (1949). Suplemento Nº 3 de Bibliografía Polarográfica.

E. GAGLIARDO, Ricerca Scient. (1951). Suplemento Nº 4 de Bibliografía Polarográfica.

M. MENEGUS-SCARPA y E. GAGLIARDO, Ricerca Sci., 23, -- Sup. A. (1953).

M. MENEGUS-SCARPA, Ricerca Sci., 24, Sup. A. (1954).

M. MENEGUS-SCARPA y B. TOSINI, Ricerca Sci., 25, Sup.A. (1955).

- (3) J. HEYROVSKÝ, Proceedings of the First International

- Polarographic Congress in Prague, 1951, Vol. II, 194 p. Bigliografía polarográfica completa 1922-50. (Ed. Průvovodce ke Vydavatelství).
- (4) G. SEMERANO, "Il polarografo: Sua teoria e applicazioni", A. Draghi, Padova 1932.
- (5) J. HEYROVSKÝ, "Polarographie" en "Physikalische Methoden der Analytischen Chemie", Vol. II - (1936), Vol. III (1939) y Vol. II (2ª ed) (1949) Akad. Verl. Ges. Leipzig.
- (6) H. HOHN, "Chemische Analysen mit dem Polarographen" J. Springer, Berlin (1937).
- (7) J. HEYROVSKÝ, "Polarographie", J. Springer, Wien (1941)
- (8) R. PORTILLO MOYA, "Introducción a la teoría y práctica de la polarografía", Monografías de Ciencia Moderna, Cons. Supl de Inv. Científicas, Madrid (1945).
- (9) J. HEYROVSKÝ, "Polarographisches Prakticum", J. Springer, Berlin (1948).
- (10) M.V. STACKELBERG, "Polarographische Arbeitsmethoden", Walter de Gruyter & Co., Berlin (1950).
- (11) O.H. MULLER, "The Polarographic Method of Analysis", 2ª ed. Chemical Education Publ. Co. - Easton, Pa. (1951).
- (12) I.M. KOLTHOFF y J.J. LINGANE, "Polarography", 2ª Ed. - Interscience Publ. New York (1952).

- (13) H. HOHN y O. SCHLAGER, "Polarographie" en "Handbuch -
der mikrochemischen Methoden", J. Springer
ger, Wien. (1954).
- (13 b) G.W.C. MILNER, "The Principles and Applications of -
Polarography" Longmans, Green & Co. Ltd,
New York (1957)
- (14) W. KEMULA, Z. Elektrochem. 37, 779 (1931).
- (15) J. HEYROSVKÝ, Mikrochemie, 12, 25 (1932).
- (16) H.J. ANTWEILER, Z. anal. Chem. 102, 385 (1935).
- (17) A. WINKEL y G. PROSKE, Angew. Chem. 50, 18 (1937).
- (18) I.M. KOLTHOFF y J.J. LINGANE, Chem. Rev. 24, 1 (1939).
- (19) R. PORTILLO, Anales Soc. Espa. Fís y Quím 40 (1944).
- (20) W.C. DAVIES, Analyst, 71, 49 (1946).
- (21) J. HEYROVSKÝ, Analyst, 72, 229 (1947).
- (22) H. HOHN, Z. Elektrochem., 43, 127 (1936).
- (23) G. THANHEISER y J. WILLEMS, Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst.
Eisenforsch. Düsseldorf, 21, 65 (1939).
- (24) E. FORCHE, "Polarographische Studien", Leipzig, 1938
- (25) A. NEUBERGER, Z. anal. Chem., 116, 1 (1939).
- (26) J.J. LINGANE y H. KERLINGER, Ind. Eng. Chem., Anal.
Ed., 12, 750 (1940).
- (27) V. MAJER, Mikrochemie, 18, 74 (1935).
- (28) F. BURRIEL MARTI y J. RAMIREZ MUNOZ, Mikrochemie ver
Mikroch. Act, 36 u. 37, 495 (1951).
- (29) Normas oficiales alemanas DIN 1719.
- (30) G.V. VILLAVECCHIA, "Dizionario di Merceologia", III,
591, Hoepli, Milano (1930).
- (31) BERL-LUNGE - D'ANS, "Métodos de análisis químico indus

trial", II, 2^a., 646, Labor, Barcelona
(1949).

- (32) S.Jv. FAINBERG, Sawodskaja Laboratorija, 6, 36 (1937)
Chem. Zent. I, 2593 (1938).
- (33) S.Jv. FAINBERG, Sawodskaja Laboratorija, 6, 798 (1937)
Chem. Zent. II, 1645 (1938).
- (34) S.Jv. FAINBERG, Sawodskaja Laboratorija, 7, 154 (1938)
Chem. Zent. II, 3578 (1938).
- (35) R. PETIT y R. MERAUX, Chemie & Industrie, 43, 629 --
(1940).
- (36) R.G. ROBINSON, Analyst, 64, 402 (1939).
- (37) WOLDEMAR, GROSHEIM y KRYSKO, Z. anal. Chem., 121, 399
(1941).
- (38) R.S. RUSSELL, Proc. Australasian Inst. Mining Metall,
95, 125 (1934).
- (39) P.L. WILLMOTT y F.J. RAYMOND, Analyst, 75, 24 (1950)
- (40) H.W. BROWNSDON y E.H.S. van SOMEREN, J. Inst. Metals.
Advance copy N. 564 (1931) Chem. Abs--
tracts, 25, 5871 (1931).
- (41) D.M. SMITH, J. Inst. Metals, 46, 114 (1931).
- (42) A. SCHLEICHER y J. CLERMONT, Z. anal. Chem., 86, 191
(1931).
- (43) E.S. DREBLOW y A. HARVEY, Ind. Eng. Chem., 25, 823 --
(1933).
- (44) R. BRECKPOT y SEMPELS, Bull, Soc. Chim. Belg., 46, --
619 (1937).
- (45) R. BRECKPOT, Ann. Soc. Scient. Bruxelles, 57, 129 --
(1937).

- (46) H. KAISER, Z. techn. Physik, 19, 399 (1938).
- (47) R. WERNER, Angew. Chem., 51, 899 (1938).
- (48) R.S. RUSSELL, Proc. Australasian Inst. Mining Metall
87, 135 (1932); 95, 125 (1934).
- (49) G. BALZ, Z. angew. Chem., 51, 365 (1938).
- (50) L. RICCOMONI, M. ZOTTA y A. FOFFANI, Gazz. Chim., Ital
77, 153 (1947).
- (51) F. BURRIEL y A. RODRIGUEZ, Anales Soc. Españ. Fís. y
Quím. 45 B, 1405 (1949).
- (52) F. BURRIEL y A. RODRIGUEZ, Anales Soc. Españ. Fís y
Quím. 45 B, 1501 (1949).
- (53) S.P. SHAIKIND, J. Applied. Chem. (U.S.S.R.) 11, 1378
(1938) ~~Chem.~~ Abstracts 33, 5768³ (1939)
Chem. Zent. 39, II, 3318.
- (54) S.P. SHAIKIND y E. KILTER, Zavodskaya Lab., 8, 567 --
(1939). Chem. Abstracts 34, 5372⁷ (1940)
Chem. Zent., 41, I, 2288.
- (55) J. HEYROVSKÝ, "Polarographie", p. 331, Springer, Wien
(1941).
- (56) C. DROTSCHMANN, Metallwirtschaft, 23, 343 (1944).
- (57) S.A. PLETENEW, etc., Saw. Lab. 12, 38 (1946). En -
(10) p. 124.
- (58) R. KRAUS y J.V.A. NOVAK, Chemie, 56, 302 (1943).
- (59) H.F. HOURIGAN, Analyst, 71, 524 (1946).
- (60) M. ZOTTA, Gazz. Chim. ital., 78, 143 (1948).
- (61) D. COZZI, Analyt. Chim. Act, 4, 204 (1950).
- (62) E. FORCHE, Mikrochemie, 25, 217 (1938).

dm

etc. (1-3)

- 100
- (63) B.L. CLARKE y L.A. WOOTEN, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,
9, 349 (1937).
- (64) A. CLASSEN, "Quantitative Analyse durch Elektrolyse",
Springer, Berlin (1908).
- (65) J. PRAJZLER, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 8
406 (1931).
- (66) A. WALKLEY, Aust. J. Expt. Biol. and Med. Sci., 20,
139 (1942).
- (67) M. JAVILLIER, Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), 158, -
140 (1914).
- (68) M. CRUZ SERNA; Tesis Doctoral, Madrid (1954).
- (69) H. HOHN, Z. Electrochem., 43, 127 (1936).
- (70) E. FORCHE, Polarographische Studien, Leipzig, 1938
A. NEUBERGER, Z. anal. Chem., 116, 1 (1939).
- A.J. LINGANE y H. KERLINGER, Ind. Eng. Chem., Anal. -
Ed., 12, 750 (1940).
- (71) D. ILKOVIČ y G. SEMERANO, Collection Czechoslv. Chem.
Commun., 4, 176 (1932).
- (72) I.M. KOLTHOFF y H.A. LAITINEN, Science, 92, 152 (1940)
- (73) M.v. STACKELBERG, V. (10) pág. 64.
- (74) L. MEITES y T. MEITES, J. Am. Chem. Soc. 72, (1950), -
73. 177 (1951).
- (75) H. HOHN, "Chemische Analysen mit den Polarogra--
phen", J. Springer, Berlin (1937).
- (76) J. HEYROVSKÝ, Analyt. Chim. Acta., 2, 533 (1948).
- (77) R.K. LADISCH y C.E. BALMER, Anal. Chem., 21, 679 (1949)
- (78) CH.D.HODGMAN, "Handbook of Chemistry and Physics", 30
ed., Chemical Rubber, Cleveland, Ohio
(1946).

- (79) I.M. KOLTHOFF y J.J. LINGANE, "Polarography", p. 57,
Interscience, New York (1946).
- (80) J. HEYROVSKÝ, y D. ILKOVIČ, Collection Czechoslov. --
Chem. Commun., 7, 198 (1935).
- (81) B. DELAHAY, Bull. Soc. Chim. France, 527 (1948).
- (82) D. ILKOVIČ, Collection Czechoslov, Chem. Commun., 6,
498 (1934).
- (83) J. TOMES, Collection Czechoslov. Chem. Commun, 9,
12, (1937).
- (84) A. RÍUS, J. LLOPIS y M. SERRA, Anales Soc. Españ. Fís,
y Quím., 48 B, 851 (1952).
- (85) A. LASSIEUR, "Electroanalyse rapide", p. 104, Les --
presses universitaires, París (1927).
- (86) P.R. STOUT, J. Agric. Food. Chem., 4, 1000 (1956).
- (87) B.F. LUTMAN, Vt. Agr. Exp. Sta. Bul., 196 (1916).
- (88) A.L. SOMMER, Plant Physiol., 6, 339 (1931).
- (89) A.L. SOMMER, Soil Sci., 61, 71 (1945).
- (90) W.E. McELROY y B. GLASS, "Copper Metabolism", A. Sym-
posium. The McCOLLUM-PRAT Institute, The
Johns Hopkins Press, Baltimore, 1950.
- (91) T. WALLACE, "The Diagnosis of Mineral Deficiencies --
in Plants by Visual Syptoms". H.M. Sta-
tionery Office, London, 1951.
- (92) A.F. CAMP, Soil Sci., 60, 157 (1945).
- (93) M. JAVILLIER, Inter. Cong. Appl. Chem. Orig. Commun.,
15, 145 (1912).
- (94) P. MAZE, Ann. Inst. Pasteur, 28, 21 (1914).
- (95) A.L. SOMMER y C.B. LIPMAN, Plant Physiol., 1, 231 (1926)

- (96) A.L. SOMMER, Plant Physiol. 3, 217 (1928).
- (97) D. KEILIN y T. MANN, Biochem. J., 34, 1163 (1940).
- (98) B.L. WALLER y M.D. ALTSCHULE, Physiol. Revs., 29, 370 (1949).
- (99) J.M. ALVAREDA HERRERA, "Los oligoelementos en Geología y Biología", Real Academia Nacional de Medicina, Madrid, 1952, pág. 27.
- (100) C.S. PIPER, "Soil and Plant Analysis", Interscience Publishers, Inc., New York, 1947, págs. 327 y ³350.
- (101) E.B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Publishers, Inc., New York, 1944, pág. 3.
- (102) S. ANSBACHER, R.E. REMINGTON y F.B. CULP, Ind. Eng. - Chem., Anal. Ed., 3, 314 (1931).
- (103) C.A. GREENLEAF, J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 24, 337 - (1941).
- (104) F. GRANDEL, Pharm. Weekblad, 67, 913, 1050, 1345 - (1930).
- (105) R. LUCAS y F. GRASSNER, Mikrochemie, 299 (1930).
- (106) E.B. SANDELL, V101, pág. 26.
- (107) E. WEISENBERGER, Mikrochemie, 10, 10 (1931).
- (108) H. FISHER y G. LEOPOLDI, Z. angew. Chem., 47, 90, --- (1934).
- (109) N.D. SYLVESTER y L.H. LAMPITT, Analyst, 60, 377 (1935).
- (110) M. DELEPINE, Compt. rend., 146, 981 (1908).
- (111) T. CALLAN y J.A.R. HENDERSON, Analyst, 54, 650 (1929).
- (112) J. HOSTE, Anal. Chim. Acta. 4, 23 (1950).

- (113) J. GILLIS, J. HOSTE y E. FERNANDEZ CALDAS, *Anal. Edaf. y Fis. Veg.*, 9, 585 (1950)
- (114) R.L. MITCHELL, "The Spectrographic Analysis of Soils, Plants and Related Materials", Commonwealth Bureau of Soil Science, Harpenden, England, 1948.
- (115) H. LUNDEKARH, "Die Blattanalyse". Gustav Fisher, Jena, 1945.
- (116) I.M. KOLTHOFF y J.J. LINGANE, "Polarography", Interscience Publishers, Inc., New York, 1946
- (117) M. SHIKATA, I. TACHI y N. YASUZAKI, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 10, 368 (1934). *Chem. Abstracts*, 28, 5097 (1934).
- (118) S. KAMEGAI, *J. Biochem. Japan*, 30, 45 (1939). *Chem. Abstracts*, 33, 9405 (1939).
- (119) P.R. STOUT, J. LEVY y L.C. WILLIAMS, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 10, 129 (1938).
- (120) J.F. REED y R.W. GUMMINGS, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 124 (1941).
- (121) H. HOHN, "Chemische Analysen mit dem Polarograph", Julius Springer, Berlin, 1937, - pag. 41.
- (122) R.H. MULLER y J.F. PETRAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2990 (1938).
- (123) J. ZÁK, *Biedermans Zentr. B. Tierernähr.*, 14, - 301 (1942). *Chem. Zentr.*, 1942, II, 2325.
- (124) D.P. MALYNGA, *Trav. lab. biogeochem. acad. sci. URSS.* 7, 86 (1954). *Chem. Abstracts*, 40, 5355 (1946).

- (125) H. COWLING y E.J. MILLER, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,
13, 145 (1941).
- (126) W.L. LOTT, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 335 —
(1938).
- (127) L.H. ROGERS y O.E. GALL, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., —
9, 42 (1937).
- (128) A.P. VANSELOW y B.M. LAURANCE, Ind. Eng. Chem., Anal.,
Ed., 8, 240 (1936).
- (129) J. RAMÍREZ MUÑOZ, Tesis doctoral, Univ. de Madrid, —
1950.
- (130) F. BURRIEL MARTÍ y S. ZIMÉNEZ GÓMEZ, Anales Edaf. y —
Fisiol. Vegetal, 12, 1 (1953).
- (131) J.F. REED y R.W. CUMMINGS, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,
12, 489 (1940).
- (132) A. WALKLEY, Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci., —
20, 139 (1942).
- (133) F.B. JOHNSTON y R.W. BUCKMASTER, Chem. Canada, 1, 38
(1949). Brit. Abstracts, C, 43, 371 —
(1950).
- (134) G. WEITZEL y A.M. FRETZDORFF, Hoppe-Seyl. Z., 292, —
212 (1953).
- (135) M.v. STACKELBERG y H.v. FREYHOLD, Z. Elektrochem., 46,
120 (1940).
- (136) I.M. KOLTHOFF y J.J. LINGANE, "Polarography", Inters-
cience Publishers, Inc., New York, 1946
pág. 271.
- (137) O.N. HINSVARK et al., Anal. Chem., 26, 1202 (1954).
- (138) J. ZÁK, Biedermann's Zetr. Tierernähr., 16, 13
(1944).

- (139) R.G. MENZEL y M.L. JACKSON, Anal. Chem., 23, 1861 (1951)
- (140) K.C. BEESON, U.S. Dept. Agr., Misc. Pub., 369 (1941)
- (141) G.B. JONES, Anal. Chim. Acta, 7, 578 (1952).
- (142) L. MEITES y T. MEITES, Anal. Chem., 20, 984 (1948).
- (143) E. WÄHLIN, Acta. Chem. Scand., 7, 956 (1953).
- (144) A.E. MARTIN, Anal. Chem., 25, 1853 (1953).
- (145) J. CHOLAK etc., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 754, (1943).
- (146) D.M. HUBBARD y E.W. SCOTT, J. Am. Chem. Soc., 65, -- 1390 (1943).
- (147) G.B. JONES, Anal. Chim. Acta, 11, 88 (1954).
- (148) O. BAUDISCH, Chem. Ztg., 33, 1298 (1909).
- (149) F. BURRIEL MARTÍ y A. RODRÍGUEZ PÉREZ, Anales Soc., -- Españ. Fís. y Quím., 45 B, 1935 (1949).
- (150) G.T. BORCHERDT et al., J. Am. Chem. Soc., 59, 2181 -- (1937).
- (151) J. PRAJZLER, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 3 406 (1931).
- (152) R. FRESENIUS y G. JANDER, "Handbuch der analytischen Chemie", 3ª parte, Tomo IIb, Springer--Verlag, Berlin, 1955, pág. 181.
- (153) C.S. PIPER, "Soil and Plant Analysis", Interscience Publishers, Inc., New York 1947 pág. 354
- (154) K. PAECH y M.V. TRACEY, "Moderne Methoden der Pflanzenanalyse", Tomo I, Springer-Verlag, Berlin, 1956, pág. 500.
- (155) D. GLICK, "Methods of Biochemical Analysis", Vol. III, Interscience Publishers, Inc., New

York, 1956, pág. 327.

- (156) C.S. PIPER, "Soil and Plant Analysis", Interscience Publishers, Inc., New York, 1947, págs. 350 y 317.
- (157) G. SEMERANO y L. RICCOBONI, Gazz. chim. ital., 72, -- 297 (1942).
- (158) J. HEYROVSKÝ, Chem. Listy, 40, 222 (1946).
- (159) S. STANKOVIANSKY, Chem. Zvesti, 2, 133 (1948).
- (160) L. AIREY y A.A. SMALES, Analyst, 75, 287 (1950).
- (161) L. LÉVÊQUE y F. ROTH, J. Chim. phys., 46, 480 (1949).
- (162) P. DELAHAY, Anal. Chim. Acta, 1, 19 (1947) Bull. Soc. Chim. Belg., 56, 7 (1947).
- (163) J. VOGEL y J. ŘEHA, J. Chim. Phys., 47, 5 (1950).
- (164) I.M. KOLTHOFF y J.J. LINGANE, "Polarography", Interscience Publishers, Inc., New York, 1946 pág. 233.
- (165) J. HEYROVSKÝ y J. FOREJT, Z. f. phys. Chem., 193, 77 (1943).
- (166) D. ILKOVIČ, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 6 498 (1934)
- (167) J. HEYROVSKÝ y D. ILKOVIČ, Collection Czechoslov. --- Chem. Commun., 7, 198 (1935).
- (168) J. TOMES, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1 81 (1937).
- (169) J.F. REED y R.W. CUMMINGS, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 124 (1941).
- (170) R.L. MITCHELL, "The Spectrographic Analysis of Soils, Plats, and Related Materials", Commonwealth

Bureau of Soil Science, Harpenden, England,
1948, pág. 136.